



Andrei Spiridon

Licenciado em Engenharia Geológica

Determinação do background geoquímico em metais pesados de solos basálticos do Complexo Vulcânico de Lisboa

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Geológica

Orientador: Prof. Dr. Paulo de Sá Caetano, FCT-UNL

Coorientador: Prof.^a Dr.^a Maria da Graça Azevedo de Brito, FCT-UNL

Júri:

Presidente: Prof. Dr. Joaquim António dos Reis Silva Simão

Vogal: Dr.^a Maria João Batista

Vogal: Prof. Dr. Paulo de Sá Caetano



FACULDADE DE
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

Março, 2019

**DETERMINAÇÃO DO BACKGROUND GEOQUÍMICO EM METAIS PESADOS DE SOLOS
BASÁLTICOS DO COMPLEXO VULCÂNICO DE LISBOA**

Copyright © Andrei Spiridon, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objetivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador, o Professor Doutor Paulo Caetano, pela oportunidade de realizar uma dissertação numa área da qual tenho particular gosto e por me ter ajudado e em todo este percurso. Por todo o apoio, disponibilidade e amizade os meus sinceros agradecimentos.

À minha co-orientadora, Professora Doutora Graça Brito, pelo apoio, disponibilidade amizade durante esta etapa, o meu grande agradecimento.

Ao Professor Doutor Fernando Lidon, pela disponibilização do equipamento FRX e materiais necessários para a realização desta investigação. Os meus sinceros agradecimentos.

À Professora Doutora Maria Fernanda Pessoa muito obrigado pela ajuda e acompanhamento durante os ensaios de investigação para a dissertação.

A todos os Professores, do Departamento de Ciências da Terra, que de alguma forma me ajudaram ao longo de todo o percurso académico, tanto pela vasta transmissão de conhecimentos como pela disponibilidade.

Ao João Pelica pela ajuda que me prestou na utilização do equipamento FRX e esclarecimento e acompanhamento durante a execução dos ensaios com o equipamento FRX.

Ao André Sanches pelo auxílio prestado e transmissão de conhecimentos vários que foram indispensáveis para a representação geográfica de resultados obtidos neste trabalho e pelo apoio moral durante esta etapa, muito obrigado.

Ao Ricardo Manuel por me ter ajudado e apoiado no trabalho de campo e na elaboração do plano de amostragem, os meus sinceros agradecimentos.

À Eduarda, técnica de laboratório do Departamento de Ciências da Terra, pela disponibilização de todos os materiais de laboratório necessários à execução dos ensaios para a dissertação e pela amizade, muito obrigado.

Ao Pedro Costa, por me ter acompanhado e apoiado todos estes anos, pela amizade e pelo profissionalismo mostrado ao longo do curso. Obrigado por tudo.

Aos meus amigos e colegas de curso pelo apoio e amizade. Um especial agradecimento à Lúcia, Luísa, Cruz, Barreira, Sofia e Ludger.

À minha esposa Alina Spiridon, por todo o apoio ao longo destes anos, pela amizade, pelo amor incondicional e dedicação. Muito obrigado.

A todos aqueles que de alguma forma me ajudaram ao longo do percurso acadêmico e que aqui não foram mencionados, os meus agradecimentos.

RESUMO

Devido à crescente urbanização dos meios naturais, a qualidade dos solos é cada vez mais influenciada pelas atividades antrópicas. Assim, no âmbito da preocupação relacionada com a potencial contaminação de solos, torna-se fundamental identificar o estado natural dos parâmetros geoquímicos desses solos de modo a estabelecer uma referência que permita, futuramente, quantificar a influência antrópica.

O objetivo desta dissertação consiste assim em estabelecer uma metodologia para a determinação de níveis de referência para concentrações de metais pesados existentes nos solos, utilizando a fluorescência de raios-X (FRX), uma técnica de análise química, que conta com uma preparação expedita da amostra. Para a exemplificação da metodologia foi efetuado o estudo de solos basálticos formados sobre o Complexo Vulcânico de Lisboa.

Foram executadas sondagens em 26 locais que possibilitaram a recolha de solos em dois níveis de profundidade: Nível T – “Topo” (0,5 – 1,5 m), Nível B – “Base” (2 -3 m). Foi analisada a composição química da fração granulométrica fina (inferior a 63 μm) e da fração granulométrica total (inferior a 2 mm). A análise química possibilitou obter informação sobre uma extensa gama de elementos, com especial destaque para os metais pesados V, Cr, Ba, Ni, Zn, Cu e Pb.

A comparação dos resultados obtidos por FRX com resultados obtidos para alguns destes elementos (V, Cr, Pb e Zn) pelo método de espectrometria de emissão atômica (ICP-AES), mostra uma concordância entre os pares de medições dos elementos V, Cr e Pb; para o par de medições referente ao elemento Zn, observa-se uma ausência de relação entre os resultados obtidos pelos dois métodos.

A variabilidade composicional dos solos basálticos na área de investigação não permite definir um limite claro entre as concentrações geogénicas dos metais pesados e as de influências antropogénica. Para o estabelecimento do *background* geoquímico foi calculado um limite superior para os elementos V, Cr, Ba, Ni, Zn, Cu e Pb utilizando o percentil 95 das curvas de frequência acumulada das concentrações medidas.

Palavras-chave: *background* geoquímico, fluorescência de raios-X, metais pesados, solos basálticos, Complexo Vulcânico de Lisboa,

ABSTRACT

Due to the increasing urbanization of natural environments, soil quality is increasingly influenced by anthropic activities. Thus, in the context of the concern related to the potential contamination of soils, it is fundamental to identify the natural state of the geochemical parameters of these soils in order to establish a reference that allows, to quantify the anthropic influence in the future.

The aim of this dissertation is to establish a methodology for determining a reference level of concentrations of heavy metals in soils using X-ray fluorescence (XRF), a chemical analysis technique, with an expedited preparation of the sample. To exemplify the application of the methodology a study was done on the basaltic soils formed on the Lisbon Volcanic Complex (CVL).

Sampling was carried out in 26 sites that allowed the collection of soils at two different depth levels: Level T – “Top” (0.5 - 1.5 m), Level B – “Bottom” (2 -3 m). The chemical composition of the fine granulometric fraction (below 63 μm) and the total granulometric fraction (less than 2 mm) were analyzed. The chemical analysis made it possible to obtain information on a wide range of elements, especially the heavy metals V, Cr, Ba, Ni, Zn, Cu and Pb.

The comparison of the XRF results with results obtained for some of these elements by the atomic emission spectrometry method (ICP-AES) shows a concordance between the pairs of measurements of the elements V, Cr and Pb; for the pair of measurements referring to the element Zn, there is an absence of relationship between the results obtained by the two methods.

The analysis of the relationships between the chemical elements indicates that the basaltic soils present a residual character and a tendency of accumulation of the heavy metals. The chemical analysis of the total fraction of some soils shows that the larger diameter particles (63 μm - 2 mm) may have concentrations of V, Cr, Ba, Ni, Zn, Cu and Pb higher than those found in the fine fraction of the soils.

The compositional variability of the basaltic soils in the research area does not allow to define a clear limit between the geogenic concentrations of heavy metals and anthropogenic influences. The upper limit of the geochemical background was calculated for the V, Cr, Ba, Ni, Zn, Cu and Pb elements using the 95th percentile of the cumulative frequency curves of the measured concentrations.

Key-words: Geochemical *background*, X-ray fluorescence, heavy metals, basaltic soils, Lisbon Volcanic Complex

Índice Geral

Lista de Figuras	IX
Lista de Tabelas	XV
Abreviaturas	XVII
Lista de Símbolos	XIX
1. Introdução	1
1.1 Enquadramento do tema	1
1.2 Objetivo e metodologia	2
1.3 Organização do trabalho	3
2. Conceitos gerais de <i>background</i> geoquímico	5
2.1 Definição de <i>background</i> geoquímico	5
2.2 Métodos de determinação do <i>background</i> geoquímico	7
2.2.1 Introdução	7
2.2.2 Métodos diretos	8
2.2.3 Métodos indiretos	8
2.2.4 Métodos integrados	13
2.2.5 Métodos normativos	13
3. Caso de estudo – O Complexo Vulcânico de Lisboa	15
3.1 Geografia	15
3.2 Geomorfologia	16
3.3 Geologia	17
3.4 Pedologia	19
4. Materiais e métodos	23
4.1 Seleção dos Pontos de amostragem	23
4.2 Amostragem	24
4.3 Preparação das amostras	26

4.3.1	Introdução.....	26
4.3.2	Amostras da fração fina de solos.....	27
4.3.3	Amostras de solo para análise química da fração total.....	28
4.3.4	Amostras de afloramentos	28
4.4	Método de análise – Fluorescência de raios X	29
4.4.1	Introdução.....	29
4.4.2	Análise química das amostras de solos basálticos.....	31
5.	Resultados obtidos e discussão	33
5.1	Características texturais dos solos basálticos	33
5.2	Análise das medições XRF	42
5.3	Geoquímica dos solos basálticos.....	44
5.3.1	Tipo de distribuição dos elementos nos solos	44
5.3.2	Estatísticos descritivos das concentrações dos elementos	49
5.3.3	Comparação FRX-ICP	51
5.3.4	Comparação entre a geoquímica dos dois níveis.....	55
5.3.5	Correlações entre elementos químicos	58
5.3.6	Fator de enriquecimento da superfície	60
5.3.7	Influência química da fração grosseira.....	63
5.3.8	Mapas geoquímicos dos solos superficiais.....	65
5.4	Geoquímica dos afloramentos	69
5.5	Análise multivariada dos metais pesados em solos e rochas.....	71
5.6	Determinação do background geoquímico dos solos basálticos do CVL	76
6.	Síntese e considerações finais.....	85
7.	Referências bibliográficas.....	89

Lista de Figuras

Figura 2.1 – Síntese dos métodos de avaliação do <i>background</i> geoquímico (adaptado de Gałuszka& Migaszewski, 2011)	7
Figura 2.2 – Método de Lepeltier em que as concentrações (mg/kg ⁻¹) encontram-se projetadas relativamente à curva de frequência cumulativa (fonte: Matschullat, Ottenstein & Reimann, 2000).....	9
Figura 2.3. - Projeção da curva de frequência relativa acumulada em que se expõem, com recurso às setas, dois pontos marcantes da influência antrópica (fonte: Matschullat, Ottenstein & Reimann, 2000).....	10
Figura 2.4 – Método de análise modal com a representação das várias modas (1), (2), (3) e (4) da distribuição inicial (fonte: Matschullat, Ottenstein & Reimann, 2000).....	10
Figura 2.5 – Representação do método do teste dos valores anómalos - 4σ em que a seta indica o limite “média + 4σ ” (fonte: Matschullat, Ottenstein & Reimann, 2000)	11
Figura 2.6 – Técnica iterativa - 2σ . A seta indica o limite superior “média + 2σ ” do último subconjunto resultante (fonte: Matschullat, Ottenstein & Reimann, 2000)	12
Figura 2.7 – Cálculo da função de distribuição. Representação da função de distribuição do conjunto de dados original e a função de distribuição calculada (fonte: Matschullat, Ottenstein & Reimann, 2000).....	12
Figura 3.1 – Localização da área de investigação no contexto nacional e regional	15
Figura 3.2 – Topografia da área de estudo e localização das sondagens realizadas.....	16
Figura 3.3 – Localização do CVL sobre a Bacia Lusitaniana (fonte: Kullberg <i>et al.</i> , 2013).....	18
Figura 3.4 – Geologia da área de investigação.....	19
Figura 3.5 – Classificação dos solos na área de investigação. Fonte: Adaptado da Carta dos Solos nº 417	20
Figura 4.1 – Fotografia aérea da área de estudo com a localização das sondagens	23
Figura 4.2 – Equipamento utilizado nas sondagens	24
Figura 4.3 – Exemplo da amostra de fração fina depois de secagem na estufa	27
Figura 4.4 – Amostras da fração total dos solos e o equivalente homogeneizado	28

Figura 4.5 – Equipamentos utilizados para a preparação das amostras. De esquerda para a direita: agitador e coluna de peneiros, britador de maxilas, moinho planetário.....	29
Figura 4.6 – Teoria da Fluorescência de raios-X (adaptado de Brouwer, 2010).....	30
Figura 4.7 – Distribuição normal das medições (adaptado de Michael, 2017)	30
Figura 4.8 – Equipamento montado em modo “laboratório” (esquerda) e amostras encapsuladas (direita).....	31
Figura 4.9 – Percentagem de medições em uma distribuição normal (adaptado de Michael, 2017)	32
Figura 5.1 – Classificação textural das amostras de solos superficiais	33
Figura 5.2 – Classificação textural das amostras de solo recolhidas em profundidade	34
Figura 5.3 – Curvas granulométricas das amostras de solos superficiais (Nível T).....	36
Figura 5.4 – Curvas granulométricas das amostras de solos profundos (nível B).....	37
Figura 5.5 – Brechas vulcânicas observadas nos arredores da sondagem S8	38
Figura 5.6 – Solo constituído por cinzas vulcânicas na localização da sondagem S2 (esquerda) e a amostra 2T, constituída pelo mesmo tipo de solo, após peneiração por via húmida (direita).....	39
Figura 5.7 – Amostra 25B recolhida no terreno (esquerda) e desprovida da fração lodosa (direita).....	39
Figura 5.8 – Amostra de afloramento 11F, recolhida nas proximidades da sondagem S11 (esquerda) e fragmento de basalto com vesículas preenchidas por calcite na amostra 11T (direita).....	40
Figura 5.9 – Afloramento basáltico alterado nas imediações da sondagem S19 (esquerda) e basaltos amigdaloides no mesmo afloramento (direita).	40
Figura 5.10 – Diferentes tipos de solos basálticos com diferentes graus de alteração, na zona de Famões.	41
Figura 5.11 – Bloco basáltico na superfície do solo, sem indícios de alteração, nas imediações da sondagem S21.....	41
Figura 5.12 – Amostras de solo basáltico com fenoclastos de basalto.....	42
Figura 5.13 – Histograma das concentrações Mg (%), nível T	45
Figura 5.14 – Histograma das concentrações de Al (%), nível T	45

Figura 5.15 – Histograma das concentrações de Si (%), nível T	45
Figura 5.16 – Histograma das concentrações de P (%), nível T.....	45
Figura 5.17 – Histograma das concentrações de Cl (%), nível T	46
Figura 5.18 – Histograma das concentrações de K (%), nível T	46
Figura 5.19 – Histograma das concentrações de Ca (%), nível T	46
Figura 5.20 – Histograma das concentrações de Ti (%), nível T	46
Figura 5.21 – Histograma das concentrações de V (ppm), nível T	46
Figura 5.22 – Histograma das concentrações de Cr (ppm), nível T	46
Figura 5.23 – Histograma das concentrações de Mn (%), nível T	47
Figura 5.24 – Histograma das concentrações de Fe (%), nível T	47
Figura 5.25 – Histograma das concentrações de Ni (ppm), nível T	47
Figura 5.26 – Histograma das concentrações de Cu (ppm), nível T	47
Figura 5.27 – Histograma das concentrações de Zn (ppm), nível T	47
Figura 5.28 – Histograma das concentrações de Rb (ppm), nível T	47
Figura 5.29 – Histograma das concentrações de Sr (ppm), nível T	48
Figura 5.30 – Histograma das concentrações de Zr (ppm), nível T	48
Figura 5.31 – Histograma das concentrações de Nb (ppm), nível T	48
Figura 5.32 – Histograma das concentrações de Ba (ppm), nível T	48
Figura 5.33 – Histograma das concentrações de Pb (ppm), nível T	48
Figura 5.34 – Comparação entre os coeficientes de variação das concentrações dos elementos segundo os dois níveis amostrados.....	51
Figura 5.35 – Comparação entre concentrações de V obtidas por FRX e ICP-AES.....	52
Figura 5.36 – Comparação entre concentrações de Zn obtidas por FRX e ICP-AES	53
Figura 5.37 – Comparação entre concentrações de Cr obtidas por FRX e ICP-AES.....	54
Figura 5.38 – Comparação entre concentrações de Pb obtidas por FRX e ICP-AES	55
Figura 5.39 – Comparação entre as concentrações dos elementos químicos entre os dois níveis amostrados (níveis T e B).....	56

Figura 5.40 – Distribuição das concentrações de Mg na área de investigação	65
Figura 5.41 – Distribuição das concentrações de Al na área de investigação	65
Figura 5.42 – Distribuição das concentrações de Si na área de investigação.....	66
Figura 5.43 – Distribuição das concentrações de P na área de investigação.....	66
Figura 5.44 – Distribuição das concentrações de Cl na área de investigação	66
Figura 5.45 – Distribuição das concentrações de K na área de investigação	66
Figura 5.46 – Distribuição das concentrações de Ca na área de investigação.....	66
Figura 5.47 – Distribuição das concentrações de Ti na área de investigação	66
Figura 5.48 – Distribuição das concentrações de V na área de investigação	67
Figura 5.49 – Distribuição das concentrações de Cr na área de investigação	67
Figura 5.50 – Distribuição das concentrações de Mn na área de investigação	67
Figura 5.51 – Distribuição das concentrações de Fe na área de investigação	67
Figura 5.52 – Distribuição das concentrações de Ni na área de investigação	67
Figura 5.53 – Distribuição das concentrações de Cu na área de investigação	67
Figura 5.54 – Distribuição das concentrações de Zn na área de investigação.....	68
Figura 5.55 – Distribuição das concentrações de Rb na área de investigação	68
Figura 5.56 – Distribuição das concentrações de Sr na área de investigação	68
Figura 5.57 – Distribuição das concentrações de Zr na área de investigação	68
Figura 5.58 – Distribuição das concentrações de Nb na área de investigação	68
Figura 5.59 – Distribuição das concentrações de Ba na área de investigação.....	68
Figura 5.60 – Distribuição das concentrações de Pb na área de investigação.....	69
Figura 5.61 – Comparação das concentrações médias de elementos obtidas no laboratório (n = 6) com valores de concentrações médias dos basaltos determinadas por Palácios (1985) (n=28).....	71
Figura 5.62 – Projeção das 11 variáveis avaliadas nos solos basálticos e das respectivas 23 amostras, no plano fatorial CP1/CP2	73
Figura 5.63 – Projeção das 10 variáveis avaliadas nos basaltos e das respectivas 28 amostras, no plano fatorial CP1/CP2.....	75

Figura 5.64 – Curva de frequência e limites superiores de <i>background</i> para o elemento V.....	77
Figura 5.65 – Curva de frequência e limites superiores de <i>background</i> para o elemento Cr.....	77
Figura 5.66 – Curva de frequência e limites superiores de <i>background</i> para o elemento Ba.	78
Figura 5.67 – Curva de frequência e limites superiores de <i>background</i> para o elemento Ni.....	78
Figura 5.68 – Curva de frequência e limites superiores de <i>background</i> para o elemento Zn.	79
Figura 5.69 – Curva de frequência e limites superiores de <i>background</i> para o elemento Cu.	79
Figura 5.70 – Curva de frequência e limites superiores de <i>background</i> para o elemento Pb.....	80

Lista de Tabelas

Tabela 2-1. Diferentes definições de <i>background</i> geoquímico (adaptado de Gałuszka, 2006)	6
Tabela 4-1. Tipologias de materiais recolhidos no campo	25
Tabela 4-2 – Tipos de amostras de solo analisadas no estudo	26
Tabela 5-1. Resumo de desempenho das medições FRX sobre as amostras de fração fina dos solos basálticos.....	43
Tabela 5-2. Estatísticos descritivos dos resultados obtidos para os solos superficiais (n=23)....	49
Tabela 5-3. Estatísticos descritivos dos elementos químicos nos solos profundos (n=16)	50
Tabela 5-4. Coeficientes de correlação de Spearman (adaptado de Almeida, 2018)	58
Tabela 5-5. Matriz de correlação dos elementos químicos no nível T do solo.	59
Tabela 5-6. Matriz de correlações das concentrações dos elementos químicos no nível B (n=16)	60
Tabela 5-7. Índices de enriquecimento dos elementos e da fração fina (FF).	62
Tabela 5-8. Matriz de correlações entre os fatores de enriquecimento dos elementos químicos e a fração fina do solo (FF)	63
Tabela 5-9. Concentrações de metais pesados(ppm) nas amostras de fração fina (amostras “B”) e nas amostras de fração total do solo (amostras “Bt”)	64
Tabela 5-10. Variação percentual entre as concentrações dos metais pesados medidas nas amostras de fração fina e de fração inferior a 2 mm.	64
Tabela 5-11 – Concentrações dos elementos químicos nas amostras de afloramentos.....	70
Tabela 5-12. Resumo da informação sobre os eixos fatoriais, valores próprios e percentagem de explicação resultante da ACP sobre o caso dos solos basálticos.....	72
Tabela 5-13. Contribuição dos elementos para os eixos fatoriais (solos basálticos superficiais)	73
Tabela 5-14 – Resumo da informação sobre os eixos fatoriais, valores próprios e percentagem de explicação resultante da ACP sobre o caso dos basaltos	74
Tabela 5-15 – Contribuição dos elementos para os eixos fatoriais (basaltos).....	75
Tabela 5-16. Percentis das curvas de frequência acumulada das concentrações dos elementos V, Cr, Ba, Ni, Zn, Cu, e Pb nos solos superficiais	80

Tabela 5-17. Resultados das iterações [média $\pm 2\sigma$] e [mediana $\pm 2DAM$] sobre o conjunto das amostras de solos superficiais	81
Tabela 5-18. Comparação entre os limites superiores do <i>background</i> geoquímico dos metais pesados da área de estudo com os limites de referência (Normas de Ontário).	83

ABREVIATURAS

ACP – Análise por Componentes Principais

AML – Área Metropolitana de Lisboa

CVL – Complexo Vulcânico de Lisboa

DAM – Desvio absoluto mediano

DCT – Departamento de Ciências da Terra

DGADR – Direção Geral de Agricultura e Desenvolvimento Rural

E – Este

FCT – Faculdade de Ciências e Tecnologia

FRX – Fluorescência de Raios-X

GPS – Sistema de Posicionamento Global (*Global Positioning System*)

ICP-AES – Espectrometria de emissão atómica por plasma acoplado indutivamente (*Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectrometry*)

IDW – Inverso do quadrado da distância (*Inverse Distance Weighting*)

LDM – Limite de detecção do método laboratorial

PDMO – Plano Director Municipal de Odivelas

SE – Sudeste

W – Oeste

LISTA DE SÍMBOLOS

Al – Alumínio

As – Arsénio

Ba – Bário

Ca – Cálcio

C_{base} – concentração de um elemento nos solos, em profundidade

Cd – Cádmio

Cl – Cloro

C_m – concentração média

cps – Taxa de emissão de energia (*counts per second*)

Cr – Crómio

C_{topo} – concentração de um elemento nos solos, à superfície

Cu – Cobre

CV_{95%} - coeficiente de variação correspondente a um intervalo de incerteza expandida de 95%

Fe – Ferro

FF – fração fina

Hg – Mercúrio

IC_{sup} – índice de enriquecimento da concentração de um elemento na superfície

IFF_{sup} – índice de acumulação da fração fina na superfície;

K – Potássio

keV – unidade de energia (kiloelectron volt)

LDRef – limite de deteção para uma amostra de referência típica de solo

Mg – Magnésio

Mn – Manganês

Mo – Molibdénio

N – Número de amostras

Nb – Nióbio

Ni – Níquel

P – Fósforo

P₂₅ – percentil 25%

P₇₅ – percentil 75%

P₉₅ – percentil 95%

Pb – Chumbo

Q – Quartil

Q_{FF} base – quantidade de fração fina nos solos de profundidade

Q_{FF} topo – quantidade de fração fina nos solos de superfície

R² – coeficiente de correlação

Rb – Rubídio

S – Sondagem

Si – Silício

SiO₂ – Sílica

Sr – Estrôncio

Ti – Titânio

V – Vanádio

Zn – Zinco

Zr – Zircônio

σ – desvio padrão

1. INTRODUÇÃO

1.1 Enquadramento do tema

Devido ao constante aumento da densidade da população do meio urbano, a qualidade dos solos é cada vez mais influenciada pelas atividades antrópicas resultantes das ações do homem como espécie integrante do ecossistema. De modo geral, existe uma crescente preocupação com os estudos sobre os meios urbanos, investigando-se cada vez mais o estado de contaminação dos solos devido a importância da sua ligação direta com a saúde pública.

Considerando que os meios urbanos se encontram sempre em constante mudança, com a construção de novas infraestruturas que ocupam cada vez mais as áreas naturais, torna-se fundamental identificar o estado natural dos parâmetros geoquímicos dos solos de maneira a estabelecer uma referência que permita, futuramente, quantificar os elementos ou compostos resultantes da atividade antrópica (Zgłobicki *et.al*, 2011). Assim, o estudo do fundo geoquímico (“*background*”) dos solos apresenta grande relevância na investigação do estado do meio ambiente pois a distribuição da ocorrência natural dos elementos químicos neles contidos permite identificar o seu grau de poluição possibilitando a devida intervenção, caso se detetem elementos perigosos que constituam uma ameaça para a saúde.

Ao longo do tempo, a quantificação do *background* geoquímico de solos foi efetuada principalmente com recurso a técnicas analíticas que contam com uma preparação complicada e demorosa das amostras envolvendo, muitas vezes, a destruição da amostra, custos elevados, produção de resíduos químicos, calibrações diárias dos equipamentos e longos períodos de tempo até a obtenção de resultados (McComb *et al.*, 2014).

Tendo em conta a alteração cada vez mais acelerada do meio ambiente, torna-se fundamental a utilização de técnicas mais rápidas para a determinação do *background* geoquímico dos solos e das influências antrópicas induzidas no mesmo. Este problema pode ser solucionado pela utilização de técnicas como a análise por Fluorescência de Raios-X (FRX) que, nos últimos anos, apresentou um grande progresso relativamente à sua versatilidade, rapidez e precisão para a quantificação dos elementos químicos nos solos. Esta técnica torna-se ainda mais apelativa a partir do momento em que foi implementada em dispositivos portáteis dotados com GPS, fator de extrema importância no estudo rápido, simples e preciso do *background* geoquímico.

Ao longo do tempo, o Complexo Vulcânico de Lisboa (CVL) constituiu um recurso fundamental para a fixação da população na envolvente da região de Lisboa seja pelo abastecimento de

1. Introdução

matéria-prima de elevada dureza, como os basaltos utilizados na construção civil, seja pela disponibilização de solos de elevada fertilidade, tão prestigiados na agricultura.

Contudo, os solos desenvolvidos sobre os basaltos do CVL foram considerados em diversos estudos em que foram associados à presença de elevados teores de metais pesados como Cr, Ni, Co, Cu, V e Ba (Silva & Munhá, 1998; Costa *et al.*, 2012)

A confirmação dos estudos mencionados acima relativamente aos teores altos em metais pesados nos solos desenvolvidos sobre o CVL, juntamente com a importância da determinação do *background* geoquímico e a necessidade de desenvolver e testar técnicas rápidas e precisas para assentar as concentrações dos elementos, foram os principais incentivos que motivaram a continuação da investigação nesta área.

1.2 Objetivo e metodologia

A presente dissertação aborda o estudo do *background* geoquímico dos solos basálticos formados sobre o Complexo Vulcânico de Lisboa, utilizando um método de análise química, a Fluorescência de Raios-X (FRX), que conta com uma preparação expedita das amostras de solo.

Nesta investigação, numa primeira fase, realiza-se uma campanha de amostragem de solos basálticos urbanizados, na parte central do concelho de Odivelas. Nos locais selecionados como pontos de amostragem, são executadas sondagens que permitem a recolha de solos segundo dois níveis de profundidade diferentes (0,5 – 1,5 m; 2 – 3 m). Da mesma forma, nas imediações de alguns pontos de amostragem dos solos, recolhe-se fragmentos de afloramentos basálticos e de níveis piroclásticos. O inventário de campo conta com 23 amostras de solos superficiais, 16 amostras de solos profundos e 8 amostras de basaltos e piroclastos. Todos estes materiais são devidamente referenciados e transportados para o laboratório da Faculdade de Ciências e Tecnologia (FCT) da Universidade Nova de Lisboa.

Numa segunda fase, no laboratório, realiza-se a preparação dos materiais recolhidos no campo (solos, basaltos e piroclastos) para a análise química por FRX. São preparadas 39 amostras da fração fina (silte + argila) dos solos recolhidos segundo os dois níveis de profundidade, 8 amostras da fração total de solo e 8 amostras de basaltos e piroclastos. Todas estas amostras são moídas e analisadas com equipamento portátil FRX.

Na terceira fase, é efetuado o tratamento estatístico dos resultados das concentrações dos elementos químicos, obtidas pela análise FRX. Estudam-se as relações entre as concentrações dos elementos químicos, com especial ênfase para os metais pesados V, Cr, Ni, Cu, Zn, Ba, Pb e produzem-se mapas de concentrações de modo a identificar anomalias geoquímicas na área de

estudo. Por fim, calcula-se o valor do *background* geoquímico para os metais pesados mencionados e comparam-se os resultados com os valores de referência mais baixos, especificados pelas Normas de Ontário para o uso do solo de modo a poder despistar um factor antropogénico para explicar teores de alguns elementos, portanto, poder haver contaminação ou, pelo contrário, para poder justificar a presença desses teores devido à composição química natural dos solos analisados.

1.3 Organização do trabalho

A presente dissertação encontra-se organizada em seis capítulos, sendo que no primeiro se efetua uma introdução ao tema investigado e o enquadramento necessário para compreender o objetivo da investigação.

O segundo capítulo pretende oferecer uma perspetiva geral sobre a variedade de definições que ao longo do tempo foram associadas ao termo de *background* geoquímico. Seguidamente, efetua-se uma síntese e descrição dos métodos mais utilizados na determinação do *background* geoquímico e apresentam-se os conceitos teóricos associados.

O terceiro capítulo apresenta o caso de estudo dos solos basálticos formados sobre o CVL. Começa-se por efetuar o enquadramento geográfico da zona de investigação. Segue-se descrição da geologia e da classificação dos solos na área de estudo, com base na Carta de Solos de Portugal fornecida pela Direção Geral de Agricultura e Desenvolvimento Rural (DGADR), de modo a realizar uma correspondência com a geologia local.

O quarto capítulo descreve os materiais e métodos utilizados no estudo do *background* do CVL. Começa por descrever o planeamento e execução do plano de amostragem tal como o tipo de materiais recolhidos no campo. Apresentam-se os conceitos gerais relativamente ao funcionamento do método analítico. Esta secção acaba com a apresentação do equipamento utilizado e dos procedimentos analíticos seguidos.

No quinto capítulo efetua-se a apresentação e discussão dos resultados obtidos. Os solos são descritos com base na sua textura e composição química. Estudam-se as relações entre os elementos químicos e a relação dos mesmos com a fração fina do solo. São produzidos mapas de concentrações da área de estudo, para cada elemento determinado. Por fim, é determinado o *background* geoquímico dos metais pesados, na área investigada.

1. Introdução

Finalmente, no Capítulo 6 apresentam-se as conclusões resultantes da investigação realizada.

Na parte final deste documento encontra-se a lista das referências bibliográficas consultadas, anexos e apêndices que mostram resultados produzidos por esta investigação.

2. CONCEITOS GERAIS DE *BACKGROUND* GEOQUÍMICO

2.1 Definição de *background* geoquímico

Ao longo do tempo foram atribuídas várias definições ao termo de *background* geoquímico indicando a dificuldade dos investigadores em chegar a um consenso quanto ao seu significado e uso. As primeiras referências relativas ao termo aparecem relacionadas com o seu uso na avaliação de recurso mineral e quantificação de reserva onde, originalmente, a terminologia de “*background*” era utilizada para descrever a abundância típica dos elementos químicos no estéril, com o propósito de efetuar a sua diferenciação das partes dos jazigos que contêm teores inferiores aos de corte, não sendo economicamente viável proceder à sua exploração de valores acima do teor de corte (Reimann & Garrett, 2005). Assim, a motivação principal para a determinação do *background* geoquímico visa o estudo das concentrações dos elementos químicos para diferenciar os valores anómalos e identificar, conseqüentemente, anomalias geoquímicas que possam indicar eventuais mineralizações (*op. cit.*).

Relativamente ao significado atribuído nas ciências ambientais, segundo alguns autores, o termo “*background* geoquímico” pode significar:

1. “Uma medida relativa para distinguir entre elementos químicos e concentrações influenciadas antrópicamente em grupos de amostras representativas” (Matschullat, Ottenstein & Reimann, 2000);
2. “Intervalo teórico de valores naturais de concentrações de uma substância numa amostra ambiental específica (ou meio), considerando a sua variabilidade espacial e temporal que podem ser determinadas utilizando métodos diretos, indiretos ou integrados” (Gałuszka, 2006);
3. “*Background* das concentrações dos poluentes. Se a atmosfera de uma área em particular se encontra poluída por alguma substância proveniente de uma fonte local em particular, então o nível de poluição do solo corresponde à concentração que existiria se a fonte local estivesse presente. São necessárias medições de modo a quantificar a poluição associada a uma fonte local” (Porteous, 1996 *apud* Reimann & Garrett, 2005);
4. “A concentração de uma substância numa amostra de material que se encontra a uma distância da fonte para qual a concentração da substância já não pode ser provada como originária desta fonte” (Reimann & Garrett, 2005);
5. “Concentração dos elementos antes da industrialização” (Reimann & Garrett, 2005).

2. Conceitos gerais de background geoquímico

Como se pode observar, existem várias opiniões relativamente ao significado do termo *background* geoquímico. Esta diversidade de definições, combinada com um uso extensivo do termo em estudos ambientais, gerou equívocos relativamente ao seu significado, como também dos termos associados à sua aplicação (Gałuszka, 2006). Como tal, surgem outras definições paralelas e baseadas nas anteriores (Tabela 2.1).

Tabela 2-1. Diferentes definições de *background* geoquímico (adaptado de Gałuszka, 2006)

Versão	Definição
<i>Background</i> ambiental	“A concentração de substâncias inorgânicas que ocorrem naturalmente e substâncias inorgânicas antropogénicas omnipresentes no ambiente que são representativas da região circundante do lugar e não são atribuíveis a uma descarga identificável”
Nível de referência antropogénico	“Concentrações típicas observadas em uma região que são resultado de actividades humanas, mas que não se encontram associadas com uma actividade contaminadora específica. “Químicos presentes no ambiente devido a actividades humanas que não se encontram relacionados com descargas ou fontes específicas”
Nível de referência de área	“As concentrações de substâncias perigosas que se encontram constantemente presentes no ambiente na vizinhança de um lugar que é resultado de actividades humanas não relacionadas com descargas do lugar respectivo”
<i>Background</i> natural	“A quantidade de substâncias naturalmente ocorrentes no ambiente, exclusivas daquelas que resultam de fontes antropogénicas” “A concentração de substâncias perigosas constantemente presentes no ambiente que não foi influenciada pela actividade humana”
<i>Background</i>	“Concentrações ambientais de químicos presentes no ambiente que não foram influenciadas pela actividade humana!”
<i>Background</i> pedogeoquímico	“Concentrações naturais de elementos nos solos”
Nível de referência pré-industrial	“... por vezes usado quando a informação provém de materiais com datação de idade ou são coletados em áreas que se pensa que representam o “estado pré-industrializado da área de investigação”

Outros termos como *baseline* e *threshold* são utilizados às vezes como sinónimos do termo *background*, mas o seu uso nesse sentido é incorreto (Gałuszka & Migaszewski, 2011). O conceito de *threshold* é interpretado, neste caso específico, normalmente como o limite superior do intervalo que define o *background* geoquímico (*op.cit.*); Salminen & Tarvainen (1997) definem *baseline* como a variação natural da concentração de um dado elemento químico nos solos que se encontram em contacto com a superfície.

Apesar da grande diversidade de definições apresentadas pelos diferentes autores é possível verificar, segundo uma leitura atenta das mesmas, que todas elas tendem a transmitir uma ideia comum ou seja, o objetivo do estudo do *background* geoquímico deve consistir na observação do ambiente de modo a identificar a sua condição natural, para que, num futuro próximo ou longínquo, se compreendam as consequências dos efeitos produzidos pelos fenómenos antrópicos.

2.2 Métodos de determinação do background geoquímico

2.2.1 Introdução

Nos locais industriais existe uma relação óbvia entre os contaminantes principais e os processos industriais. Contudo, nos meios urbanos existem várias causas de contaminação dos solos, muitas vezes envolvendo a contribuição de várias fontes (Alloway, 1995). Deste modo, surgiu a necessidade de estabelecer métodos para efetuar a distinção entre as características geoquímicas do meio natural e as influências introduzidas pelas ações antropogénicas.

Apesar da grande quantidade de estudos do *background* geoquímico em vários locais do mundo, não existe ainda um consenso entre os investigadores relativamente aos métodos de determinação. Gałuszka & Migaszewski (2011) indicam três tipos de métodos principais: diretos, indiretos e integrados. Estes são os mais utilizados para delinear os valores do *background* geoquímico (Figura 2.1).

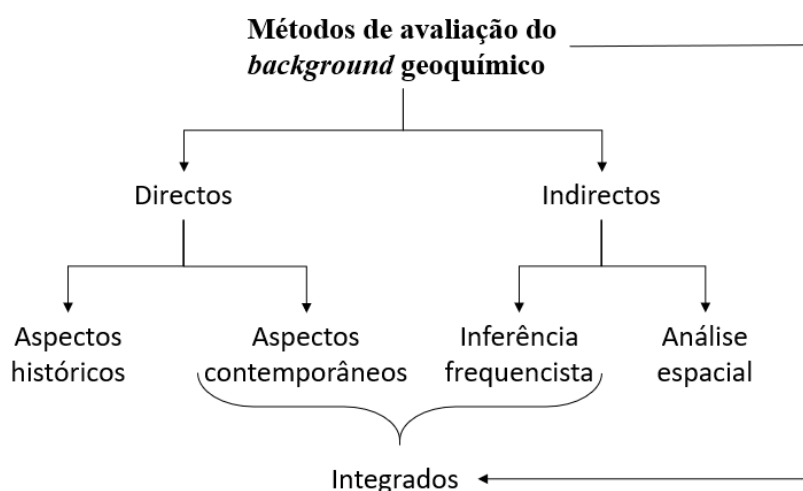


Figura 2.1 – Síntese dos métodos de avaliação do *background* geoquímico (adaptado de Gałuszka & Migaszewski, 2011)

2. Conceitos gerais de background geoquímico

2.2.2 Métodos diretos

Segundo Kicińska & Turek (2017), os métodos diretos, também chamados de “métodos geoquímicos”, permitem determinar o valor do *background* geoquímico com base na composição química de amostras que provêm de áreas consideradas não poluídas. Esta investigação pode ser conduzida de duas maneiras:

1. Segundo aspetos históricos: estudo de amostras recolhidas na era pré-industrial, ou seja, antes do século XIX (*op.cit.*).
2. Segundo aspetos contemporâneos: recolha atual de amostras em áreas que se consideram “limpas”, ou seja, que não foram influenciadas pelas ações antrópicas (Baize & Sterckeman, 2001 *apud* Kicińska & Turek, 2017).

Com base nos resultados obtidos, calcula-se um único valor (média, média geométrica ou mediana) que é escolhido como referência do *background*.

2.2.3 Métodos indiretos

Os métodos indiretos, também conhecidos por métodos estatísticos, recorrem a técnicas gráficas e computacionais para eliminar valores anómalos nas distribuições das concentrações das amostras ambientais (Matschullat *et al.*, 2000). Dentro do panorama das suas aplicações, os métodos indiretos podem ser repartidos em duas categorias: a primeira é baseada na análise de frequências das concentrações dos elementos, sendo uma técnica mais aceite e utilizada pela sua robustez, clareza e precisão; a segunda tem por base a análise espacial da distribuição das concentrações dos elementos químicos (Lima, 2018).

I. Técnicas baseadas na análise da frequência estatística

O principal objetivo na determinação do *background* geoquímico com recurso à utilização da análise de frequências consiste na identificação e posterior eliminação dos valores anómalos permitindo efetuar a redução do espaço amostral até um intervalo considerado “limpo” (sem influência antrópica) e para qual são calculados parâmetros estatísticos descritivos.

De seguida apresentam-se diferentes métodos que Matschullat *et al.* (2000) sintetizam no seu trabalho. Este baseia-se no caso do Pb e tem como finalidade oferecer uma perspetiva geral sobre a vasta extensão de opções utilizadas ao longo do tempo pelos investigadores que empregam métodos estatísticos.

a) Método de Lepeltier (Lepeltier, 1969 *apud* Matschullat, Ottenstein & Reimann, 2000)

Consiste num método gráfico baseado em somas cumulativas de concentrações de um elemento projetadas numa escala logarítmica dupla (Figura 2.2). Este método foi inicialmente desenvolvido para utilização na prospeção geoquímica. Tendo em conta o facto de que o objetivo da prospeção consiste em detetar anomalias geoquímicas, este método também é aplicável para a avaliação do *background* geoquímico. Salienta-se que este método assume que as concentrações dos elementos-traço são encontradas na natureza segundo uma distribuição log-normal.

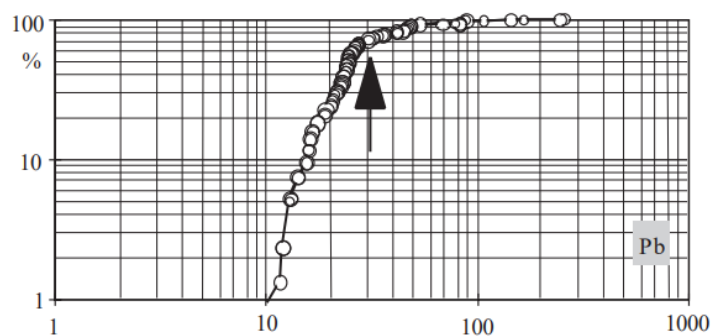


Figura 2.2 – Método de Lepeltier em que as concentrações (mg/kg^{-1}) encontram-se projetadas relativamente à curva de frequência cumulativa (fonte: Matschullat, Ottenstein & Reimann, 2000).

Ao projetar a curva de frequência acumulada das concentrações dos elementos químicos no gráfico logarítmico, pode-se observar um desvio da distribuição log-normal comprovado por uma quebra de declive na curva (assinalado pela seta) que teoricamente separa os valores geogénicos dos valores anómalos. O limite superior do *background* é calculado com base na soma da média e desvio padrão (σ) dos valores que compõem a curva abaixo da quebra de declive.

b) Curva de frequência relativa acumulada

Ao contrário do método anterior, este método consiste na projeção da curva de frequência relativa acumulada, mas em escala linear. A primeira mudança súbita da curva na parte superior do gráfico pode ser utilizada para efetuar a distinção entre amostras influenciadas antropicamente e as amostras consideradas aptas para serem usadas no cálculo do *background* (Figura 2.3). O limite superior do *background* geoquímico (*threshold*) é calculado com base na soma da média e desvio padrão (σ) dos valores que se encontram abaixo dos pontos de mudança. Esta técnica não impõe qualquer restrição em relação ao tipo de distribuição dos elementos.

2. Conceitos gerais de background geoquímico

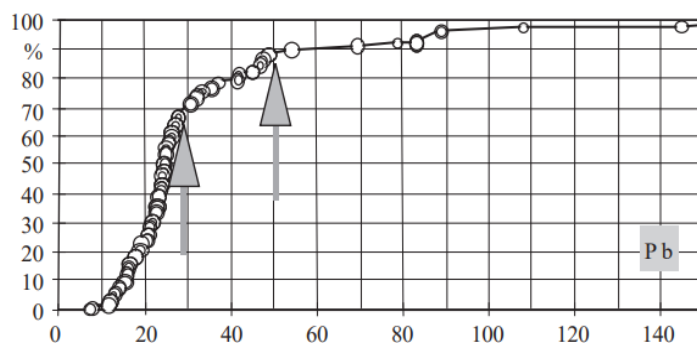


Figura 2.3. - Projeção da curva de frequência relativa acumulada em que se expõem, com recurso às setas, dois pontos marcantes da influência antrópica (fonte: Matschullat, Ottenstein & Reimann, 2000)

c) Análise modal (Graf & Henning 1952 *apud* Matschullat, Ottenstein & Reimann, 2000)

O método da análise modal consiste na separação das curvas de distribuição multi-modais em distribuições normais cujas médias correspondem aos valores modais da função de distribuição inicial (Figura 2.4). O valor do *background* é então definido com base nos limites do intervalo [média $\pm 2\sigma$] dos valores de concentrações correspondentes à distribuição normal com a menor média.

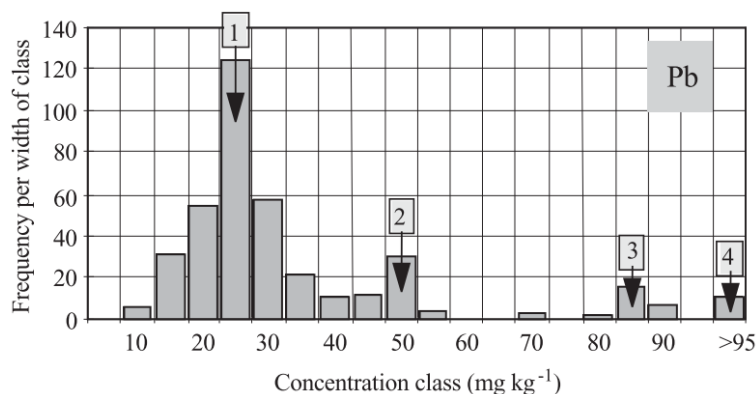


Figura 2.4 – Método de análise modal com a representação das várias modas (1), (2), (3) e (4) da distribuição inicial (fonte: Matschullat, Ottenstein & Reimann, 2000)

d) Teste dos valores anómalos - 4σ

Sendo um método que assume o facto de que as concentrações dos elementos mais abundantes, seguem uma distribuição normal, considera anómalos todos os valores que se encontram a uma distância maior que 4σ relativamente à média. Consecutivamente, os valores considerados anómalos são removidos da curva de frequência cumulativa das concentrações. Posteriormente, calcula-se a média e σ para os valores resistentes ao teste dos “valores anómalos- 4σ ”.

Com base na assunção de que os valores que refletem o estado natural se encontram dentro do intervalo $[média \pm 2\sigma]$, é definido o valor do *background* geoquímico segundo o intervalo em questão (Figura 2.5).

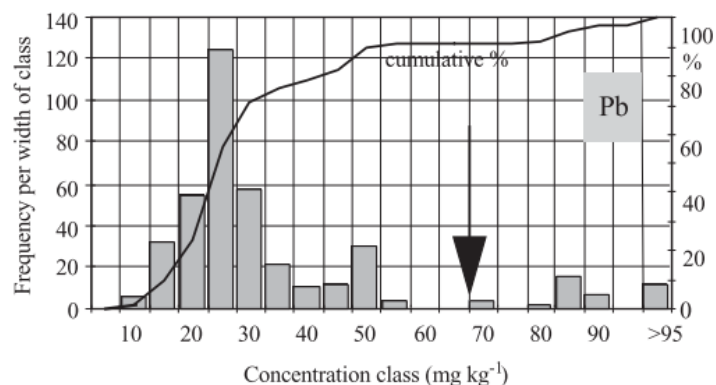


Figura 2.5 – Representação do método do teste dos valores anómalos - 4σ em que a seta indica o limite “média + 4σ ” (fonte: Matschullat, Ottenstein & Reimann, 2000)

e) Técnica iterativa - 2σ (Erhardt *et al.* 1998 *apud* Matschullat, Ottenstein & Reimann, 2000)

Atualmente é uma das técnicas mais utilizadas. Este método define o *background* geoquímico através de iterações consecutivas que afetam o conjunto de valores iniciais. O método começa pelo cálculo da média e σ do conjunto inicial de dados. Em seguida, todos os valores acusados de transpor o intervalo $[média \pm 2\sigma]$ são retirados do conjunto inicial, resultando um subconjunto. Calcula-se novamente a média e σ agora relativamente ao subconjunto obtido, aplicando-se repetidamente a exclusão dos valores que ultrapassam os limites do intervalo $[média \pm 2\sigma]$. Esta operação é iterada até que o mesmo subconjunto de dados se repetir em duas iterações sucessivas aproximando-se assim de uma distribuição normal.

O intervalo $[média \pm 2\sigma]$ deste último conjunto de valores é considerado representativo do *background* geoquímico natural (Figura 2.6).

2. Conceitos gerais de background geoquímico

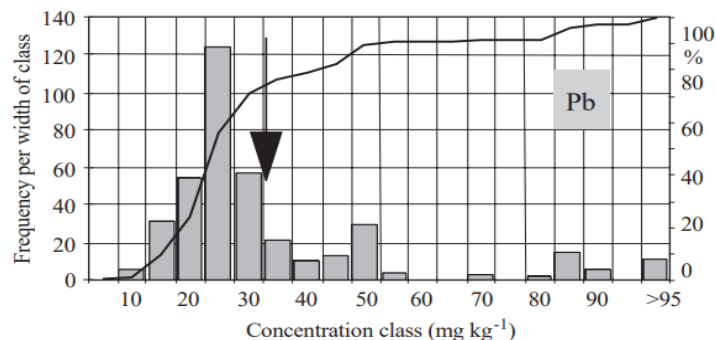


Figura 2.6 – Técnica iterativa - 2σ . A seta indica o limite superior “média + 2σ ” do último subconjunto resultante (fonte: Matschullat, Ottenstein & Reimann, 2000)

f) Cálculo da função de distribuição normal

A premissa que se encontra na base deste método consiste no facto de se considerar que as ações antrópicas ultrapassam o *background* geoquímico natural e, como consequência disso, a função de distribuição das concentrações sofre uma perturbação no ramo construído pelos valores mais elevados. Considera-se que o conjunto de valores que se encontram abaixo da mediana representa, à partida, amostras não influenciadas pelos efeitos antrópicos.

Dispondo da metade inferior da função de distribuição que se considera “limpa”, é possível construir a metade superior. Para o efeito, para qualquer valor que se encontra na metade inferior da curva é colocado “em espelho” relativamente à mediana. Adiciona-se a distância entre o valor individual e a mediana com o propósito de obter um novo valor, maior que a mediana. Este processo dá origem à “função de distribuição calculada” (Figura 2.7).

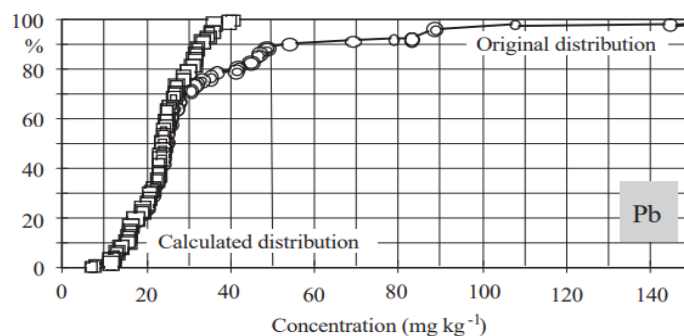


Figura 2.7 – Cálculo da função de distribuição. Representação da função de distribuição do conjunto de dados original e a função de distribuição calculada (fonte: Matschullat, Ottenstein & Reimann, 2000)

Com base nesta nova função calcula-se o desvio padrão da nova distribuição e seguidamente determina-se o intervalo $[média \pm 2\sigma]$. Este é tomado como o intervalo do *background* geoquímico, uma vez que considera os valores não influenciados pela ação antrópica.

g) Outros métodos

Note-se que os métodos indiretos anteriormente descritos por Matschullat *et al.* (2000) definem o *background* geoquímico com base no intervalo $[média \pm 2\sigma]$. Por sua vez, Reimann, Filzmoser & Garrett (2005) apresenta um estudo de comparação entre diferentes métodos de determinação do *background*. Este contraria a definição do mesmo com base no intervalo $[média \pm 2\sigma]$ e propõe a substituição da média pela mediana e do σ pelo desvio absoluto mediano (DAM), respetivamente. O coeficiente DAM é calculado com base na mediana dos desvios que as concentrações de um elemento químico apresentam em relação à mediana do conjunto de concentrações. O *background* seria definido assim com base no intervalo $[mediana \pm 2DAM]$.

II. Técnicas baseadas em análise espacial

As técnicas baseadas em análise espacial constam na utilização de métodos que lidam com a distribuição espacial de dados geoquímicos, efetuando a sua interpolação e consequente representação num mapa 2D permitindo delimitar anomalias geoquímicas em relação ao *background* natural. É considerada a premissa de que a informação relativamente ao quimismo das amostras provenientes de locais diferentes pode ter origem em várias fontes e representar populações diferentes (Lima, 2018).

2.2.4 Métodos integrados

Consistem na determinação do *background* geoquímico com base na combinação de métodos diretos e indiretos. Neste tipo de abordagem, as amostras recolhidas em áreas em que se considera ausência de poluição, são tratadas estatisticamente. É uma técnica favorável dada a sua facilidade de compreensão, simplicidade e clareza. Em adição, usa ferramentas estatísticas, sendo considerada uma técnica promissora em estudos geoquímicos e ambientais (Gałuszka, 2006).

2.2.5 Métodos normativos

Na literatura referente ao *background* geoquímico aparecem outros métodos que derivam da preocupação legislativa em relação a sustentabilidade do meio ambiente. Um destes é representado pela norma inglesa BS EN ISO 19258:2011 que estabelece especificações para a determinação do *background* geoquímico no território britânico definindo como contaminante “a

2. Conceitos gerais de background geoquímico

substância ou agente presente no solo como resultado da atividade humana”. Esta norma assume que a concentração de uma substância no solo resulta tanto de processos antropogênicos como geológicos e inclui a contribuição de fontes difusas dos contaminantes estabelecendo o limite superior do *background* geoquímico com base no percentil 95 (P_{95}) da distribuição de concentrações medidas (Ander *et al.*, 2013).,

Outra abordagem semelhante à anterior verifica-se no caso da Finlândia, em que a legislação ambiental define o termo *baseline* como “concentração do background geoquímico natural e a contribuição dos elementos das fontes antropogênicas difusas nos solos superficiais”. Os valores do *background* são estabelecidos localmente sendo que o *baseline* é calculado pela seguinte equação (*op. cit.*):

$$BL_X = P_{75} + 1.5 (P_{75} - P_{25})$$

em que:

- BL_X representa o *baseline* das concentrações medidas para um elemento X;
- P_{75} representa o 75º percentil das concentrações medidas para um elemento X;
- P_{25} representa o 25º percentil das concentrações medidas para um elemento X.

3. CASO DE ESTUDO – O COMPLEXO VULCÂNICO DE LISBOA

3.1 Geografia

A área de investigação insere-se na Área Metropolitana de Lisboa (AML), uma das mais habitadas regiões de Portugal. A sua extensão conta com cerca de 11.28 km² e sobrepõe-se principalmente à parte central do concelho de Odivelas, imediatamente a norte da cidade de Lisboa. Transpõe ainda os limites dos concelhos de Sintra e Amadora na parte W e de Loures do lado E (Figura 3.1). O seu limite foi estabelecido com base na classificação dos solos, apresentadas pela Carta dos Solos nº 417 (DGADR), que intersectam ou se encontram nas imediações dos pontos de amostragem seleccionados para o estudo.

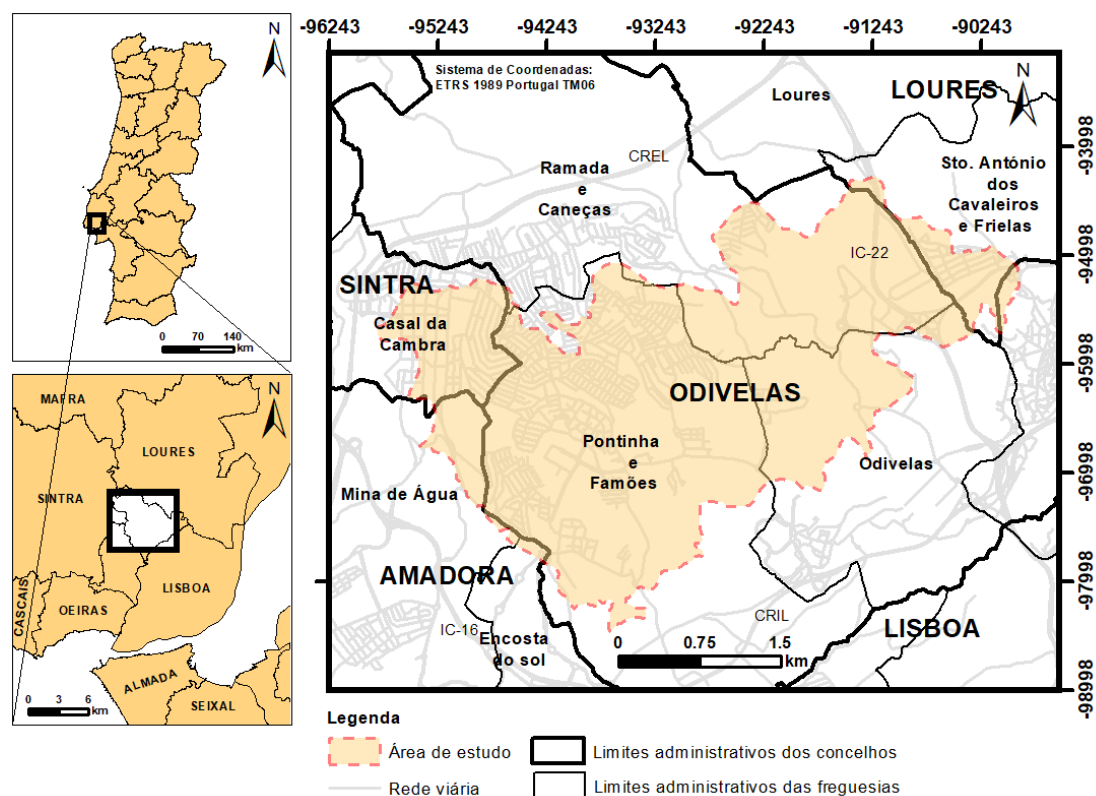


Figura 3.1 – Localização da área de investigação no contexto nacional e regional

Segundo o Plano Director Municipal de Odivelas (PDMO, 2015), a proximidade à capital do país proporciona ao concelho de Odivelas uma posição geoestratégica importante na AML, principalmente pelo sistema rodoviário (CRIL, CREL, IC-22 e IC-16) que atravessa o território contribuindo crucialmente para o desenvolvimento económico e urbano tanto da região em questão como das outras divisões administrativas circundantes. Este sistema conta diariamente com uma grande quantidade de veículos que produzem situações de elevada saturação das vias

em questão e analogamente, com um grande volume de gases poluentes produzidos pela queima de combustíveis fósseis. A emissão destes poluentes pode produzir um aumento das concentrações de metais pesados nos solos circundantes através da deposição atmosférica (Lacerda & Ribeiro, 2004).

3.2 Geomorfologia

A área de investigação apresenta uma diversidade extensa de declives sendo que estes acentuam-se com o aumento da altitude. Em alguns locais, os declives registam valores superiores a 25%. As altitudes variam entre cotas de 44 m, na extremidade sul, até cerca de 300 m, na extremidade norte (Figura 3.2). A alternância de vertentes bastante declivosas e áreas aplanadas confere ao relevo um carácter heterogéneo. A região conta com uma rede de drenagem bem encaixada indicando o poder erosivo das linhas de água que atravessam a superfície na direção SE.

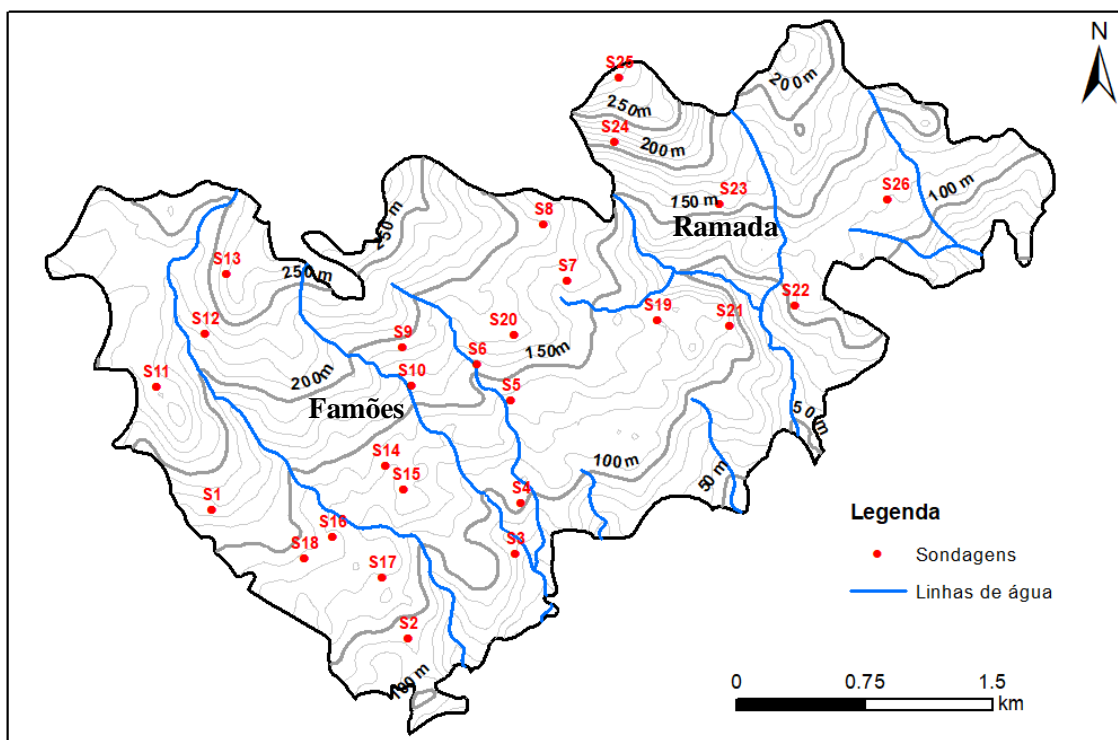


Figura 3.2 – Topografia da área de estudo e localização das sondagens realizadas.

3.3 Geologia

O Complexo Vulcânico de Lisboa (CVL) estende-se segundo uma área relativamente larga, com cerca de 200 km² enquadrando-se, do ponto de vista geográfico, entre Torres Vedras, Arruda dos Vinhos e a Península de Lisboa (Matos Alves *et al.*, 1980). Os episódios de natureza ígnea acompanham os fenómenos de *rifting* que levaram à génese da Orla- Meso-Cenozoica, à actual configuração do Oceano Atlântico e à reorganização do Mar de Tétis (Kullberg *et al.*, 2013). Em suma, a formação do CVL é simultânea à abertura do Oceano Atlântico Norte (*op.cit.*) e, como Matos Alves *et al.* (1980) referem, este decorre na sequência de um ambiente tectónico intraplaca continental.

A sua estrutura monoclinal, ligeiramente inclinada para Sul, acompanha as camadas Cretácicas e os mantos lávicos. A sua morfologia apresenta, pontualmente e de forma descontínua, características típicas de terrenos vulcânicos. Os relevos basálticos observados estão fortemente alterados e erodidos, indicando a ação de fenómenos erosivos naturais e antrópicos (Serralheiro, 1978). O CVL inclui diversas estruturas como chaminés, escoadas, soleiras, diques, etc. (Ramalho *et al.*, 1993, 2001).

Relativamente à geologia, o CVL é sobrejacente aos calcários margosos e recifais do Cenomaniano ou, ocasionalmente, a um carso fóssil. Encontra-se coberto pelos depósitos conglomeráticos paleogénicos (Complexo de Benfica) e pelas unidades do Miocénico (Ramalho *et al.*, 1993, 2001).

O CVL inclui várias litologias datadas geocronologicamente de 72 Ma (Palácios, 1985; Matos Alves *et al.*, 1980). Estas consistem, maioritariamente, de basaltos e, mais escassamente, traquitos, traquibasaltos, riolitos e outros tipos petrográficos mais granulares e básicos como os gabros (Palácios, *op. cit.*).

Estruturalmente, o CVL é composto por mantos basálticos alternados com materiais piroclásticos que apresentam forte grau de alteração. Os segundos consistem em depósitos não consolidados de cinzas vulcânicas, bombas de *lapilli* e brechas piroclásticas constituídas por fragmentos de basaltos alterados, com amígdalas e vesículas preenchidas com calcite e zeólitos (Serralheiro, 1978). Estes constituem produtos explosivos, cuja volumetria é menor face aos mantos basálticos. Com isto, pode-se dizer que o vulcanismo é essencialmente efusivo. Por outro lado, as evidências de meteorização e erosão ilustram o carácter esporádico do mesmo (Ramalho *et al.*, 1993, 2001).

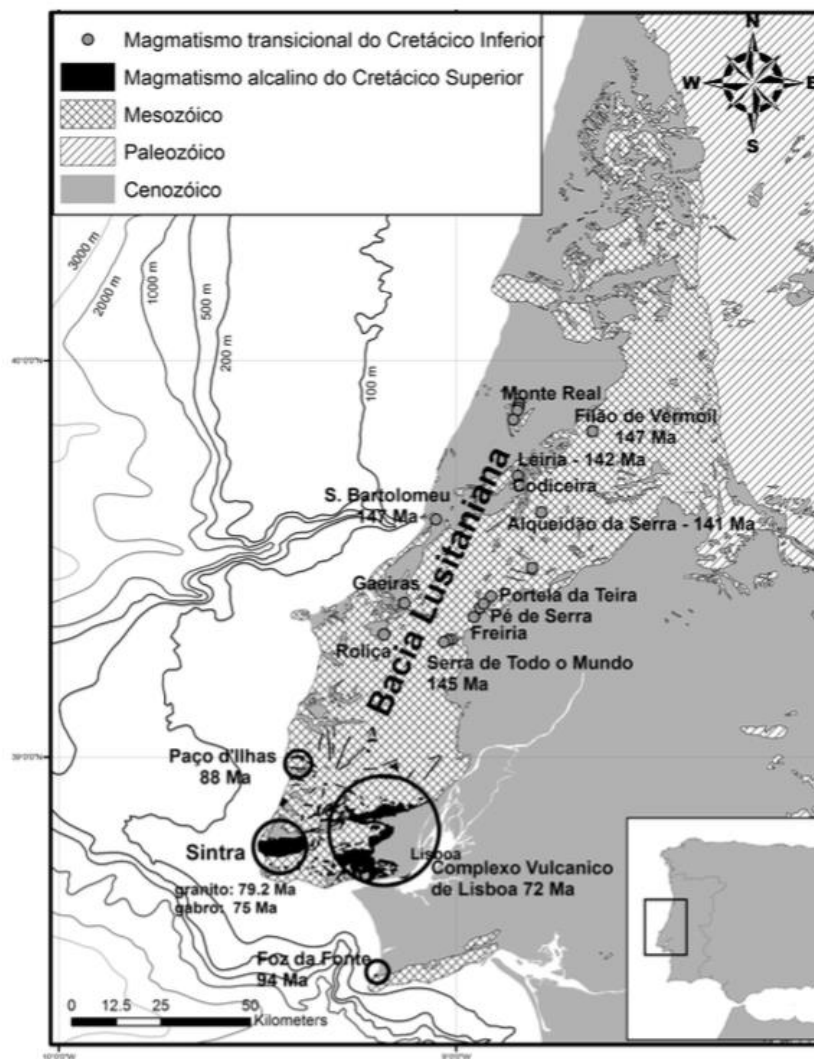


Figura 3.3 – Localização do CVL sobre a Bacia Lusitaniana (fonte: Kullberg *et al.*, 2013)

Na vertente deste trabalho, importa referir o trabalho de Palácios (1985) que efetuou um dos primeiros estudos a larga escala sobre a composição geoquímica dos tipos litológicos mais característicos do CVL (riólitos, traquitos, traquibasaltos, basaltos, gabros e outros).

No que diz respeito à área de investigação, verifica-se a ocorrência de mantos basálticos intercalados por níveis piroclásticos que assentam sobre as formações do Cretácico (Figura 3.4). Para efeitos de localização relativamente à geologia local intersectada pelos limites da área de investigação, apresenta-se na mesma figura a localização dos pontos de amostragem definidos neste estudo e que possibilitaram a execução de sondagens.

Salienta-se o facto de que existe um domínio visível dos níveis piroclásticos do lado W da área. A presença destes níveis mostra-se muito diminuta na metade da área que se posiciona do lado E. Algumas partes da litologia basáltica e piroclástica encontram-se sobrepostas por aluviões

materializados por alinhamentos coincidentes com as linhas de água que compõem a rede hidrográfica da zona.

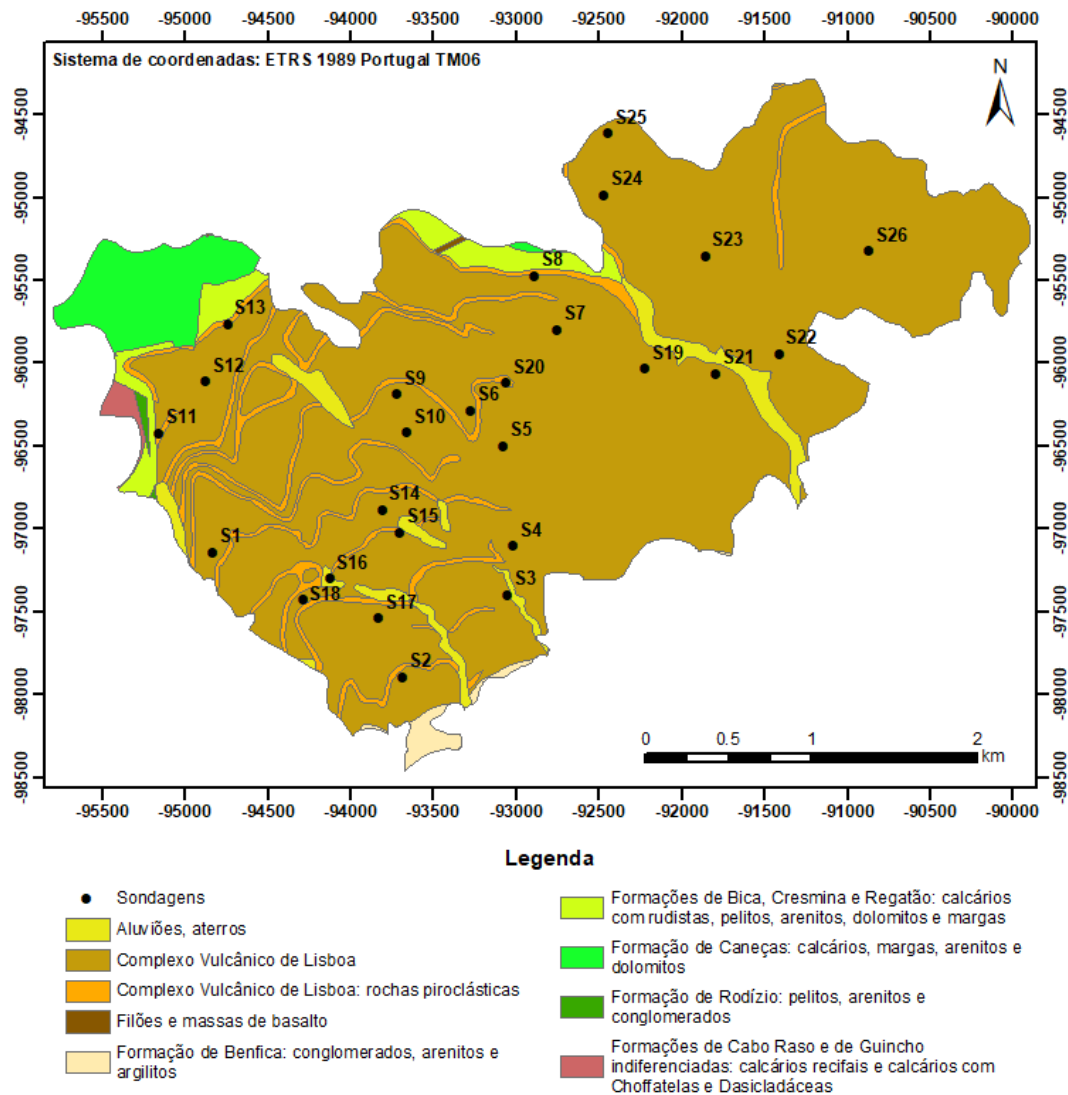


Figura 3.4 – Geologia da área de investigação

3.4 Pedologia

A área de estudo apresenta grande heterogeneidade relativamente aos tipos de solos desenvolvidos na sua superfície. De modo a verificar a correspondência entre os solos inseridos na área de estudo e a geologia local, consultou-se a folha número 417 da Carta dos Solos, disponibilizada pela Direção Geral de Agricultura e Desenvolvimento Rural. Na Figura 3.5 apresentam-se as unidades pedológicas subjacentes aos basaltos do CVL na área de estudo.

3. Caso de estudo – O Complexo Vulcânico de Lisboa

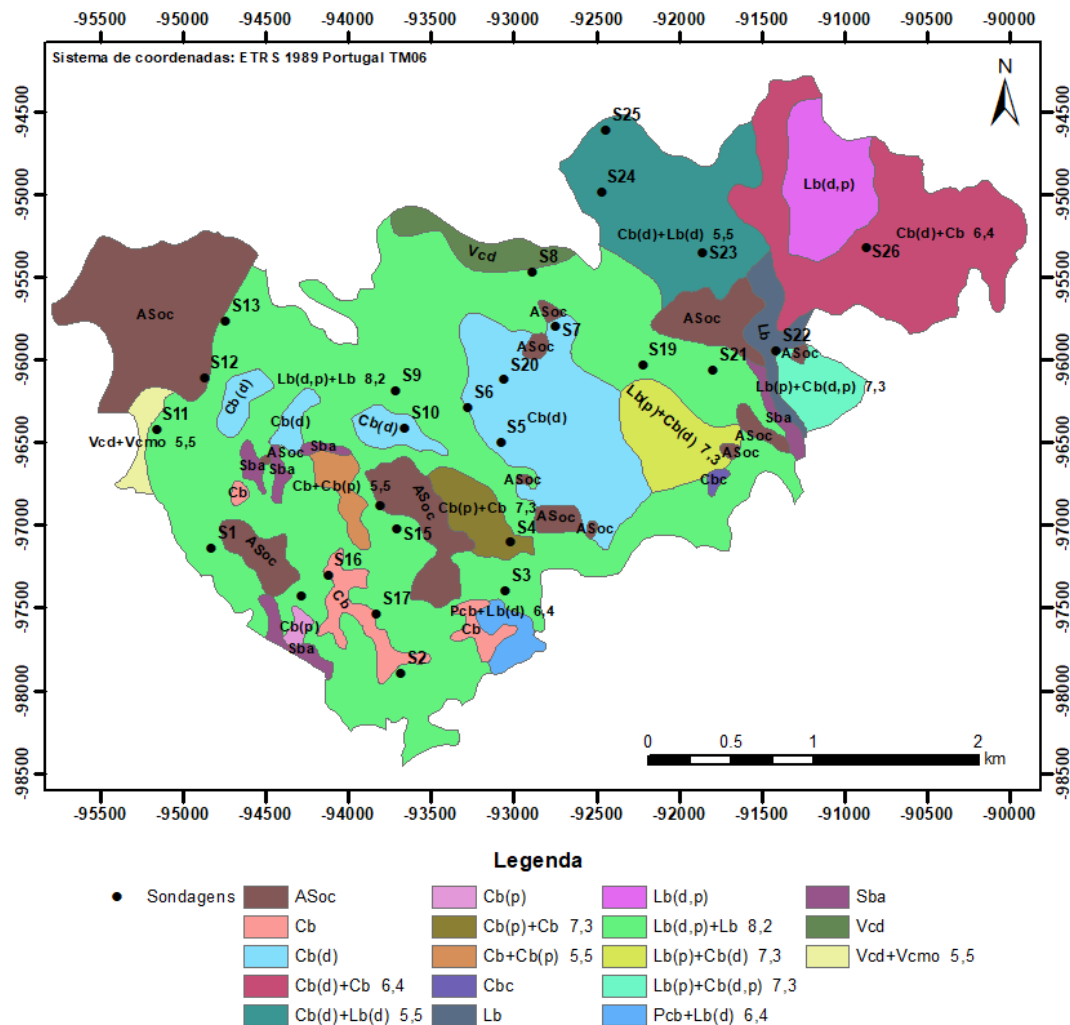


Figura 3.5 – Classificação dos solos na área de investigação. Fonte: Adaptado da Carta dos Solos nº 417

A notícia explicativa da Carta dos Solos descreve as unidades apresentadas na Figura 3.5 como:

- ASoc: Áreas sociais consideradas como urbanas (não classificadas)
- Cb: Barros Castanho-Avermelhados, Não Calcários, de basaltos ou doleritos ou outras rochas eruptivas ou cristalofílicas básicas;
- Cbc: Barros Castanho-Avermelhados, Calcários, Não Descarbonatados, de basaltos ou doleritos ou outras rochas eruptivas ou cristalofílicas básicas associadas a calcário friável;
- Lb: Solos Litólicos, Não Húmicos, Pouco Insaturados, Normais, de basaltos, doleritos ou outras rochas eruptivas básicas;
- Pcb: Solos Calcários, Pardos dos Climas de Regime Xérico, Normais, de basaltos ou rochas afins, associadas a depósitos calcários;
- Sba: Solos Incipientes - Solos de Baixas (Coluviosolos), Não Calcários, de textura pesada;

- Vcd: Solos Argiluvitados Pouco Insaturados - Solos Mediterrâneos, Vermelhos ou Amarelos, de Materiais Calcários, Normais, de calcários compactos ou dolomias;
- Vcmo: Solos Argiluvitados Pouco Insaturados - Solos Mediterrâneos, Vermelhos ou Amarelos, de Materiais Calcários, Para-Barros, de arenitos finos, argilas ou argilitos, calcários.

Algumas das unidades de solos apresentadas na Figura 3.5 apresentam maior complexidade sendo constituídas por solos de ordem diferentes. Por exemplo, a unidade Lb(p)+Cb(d) 7, 3 indica que a sua constituição é composta por 70% de solo classificado como Lb(p).

Do conjunto dos solos abrangidos pelo limite da área de estudo verifica-se um predomínio bastante evidente de solos classificados como “Barros Castanho-Avermelhados”, “Solos Litólicos” e outros complexos formados pelas associações entre estes grupos. Segundo uma visão geral sobre a tipologia dos solos apresentados anteriormente, é notável a grande diversidade de unidades e complexos de solos formados nesta área.

3. Caso de estudo – O Complexo Vulcânico de Lisboa

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Seleção dos Pontos de amostragem

Na fase de planeamento, o processo de seleção dos locais de amostragem no meio urbano considerado foi condicionado principalmente pelos seguintes fatores:

- Acessibilidade do sistema viário relativamente aos locais, de modo a permitir a circulação do veículo que transporta o equipamento de furação e amostragem;
- Disponibilidade de áreas não ocupadas pelas construções urbanas que permitam a amostragem de solos naturais.

Na fase de execução do plano de amostragem, concluiu-se que alguns dos pontos seleccionados se localizam em áreas privadas (inacessíveis), fator que se tornou decisivo para a sua eliminação.

Para o estudo do background geoquímico desta região foi possível seleccionar 26 locais, sobrejacentes ao Complexo Vulcânico de Lisboa e distribuídos pela parte central do concelho de Odivelas. Cada sondagem executada foi identificada com um código de referência composto pela letra “S” (Sondagem) e um número de identificação que permite a sua identificação no mapa (Figura 4.1).

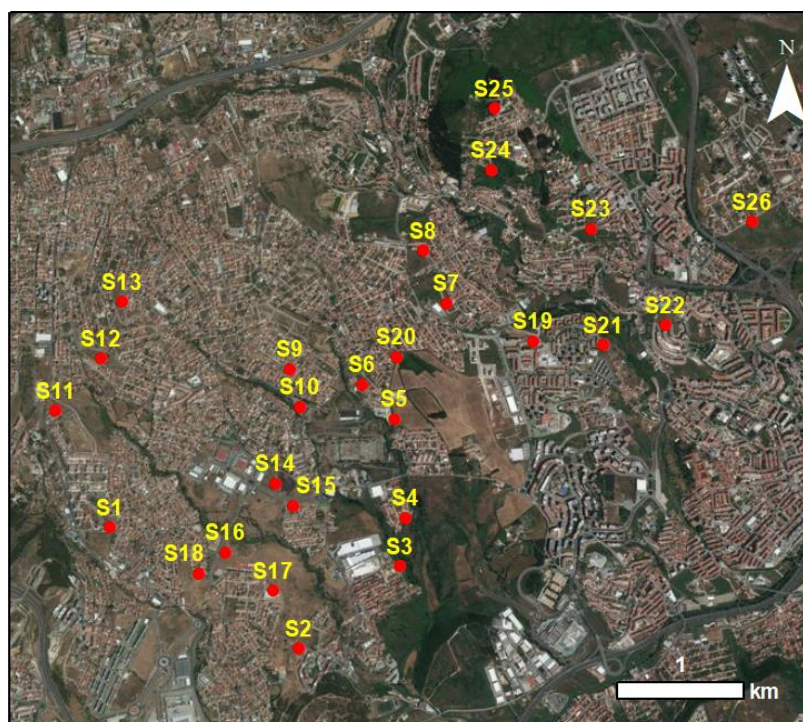


Figura 4.1 – Fotografia aérea da área de estudo com a localização das sondagens

4.2 Amostragem

De modo a efetuar uma comparação entre as concentrações dos metais pesados nos solos superficiais e os que se encontram em profundidade, procedeu-se à colheita de solos segundo dois níveis de profundidades:

- Nível T (“Topo”): 0,5 – 1,5 m;
- Nível B (“Base”): 2 – 3m.

As amostras de solos foram obtidas com recurso à execução de sondagens a percussão utilizando o equipamento *Percussion Drilling Set Eijkelpamp* em conjunto com o amostrador de janela (Figura 4.2).



Figura 4.2 – Equipamento utilizado nas sondagens

Salienta-se que nem sempre foi possível recolher amostras no nível B devido a espessura reduzida do solo em alguns pontos de amostragem. Nestes locais, a espessura da camada do solo apresenta-se inferior a 2 m, atingindo-se a superfície da rocha mãe. Menciona-se também que no nível T não foram colhidos solos nas sondagens S7, S11 e S16. Esta decisão resultou do facto de que estes solos apresentam quantidades significativas de *tout-vennant* calcário pondo em causa a questão da sua origem como solo formado naturalmente.

Os solos recolhidos foram acondicionados em sacos de polietileno marcados com um código de referência (número de identificação da sondagem e nível amostrado) e devidamente sigilados. Consequentemente, foram transportados para o laboratório do Departamento de Ciências da Terra

(DCT) da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa. As amostras foram colocadas em estufa a 40°C durante pelo menos 120 horas (cinco dias) com o objetivo de remover o teor de humidade. Durante o processo de preparação das amostras para a análise por FRX, os solos permaneceram na estufa até o momento do seu processamento.

Tendo em conta a exclusão das amostras superficiais mencionadas anteriormente e a questão do nível B não ter sido amostrado em alguns locais do terreno devido à reduzida espessura da camada de solo, em apenas 13 sondagens foi possível recolher solos tanto no nível T como no nível B. Estas sondagens são: S1, S2, S3, S4, S9, S10, S14, S15, S17, S18, S23, S25, S26.

Por norma, a geoquímica dos solos residuais encontra-se ligada à geoquímica da rocha mãe. Portanto, onde tal foi possível, foram recolhidas amostras de afloramentos basálticos e níveis piroclásticos nas imediações de algumas sondagens (S1, S8, S11, S15, S18, S19, S21, S25). Cada amostra deste tipo litológico foi referenciada com o número de identificação da sondagem em cujas proximidades foi recolhida acrescentando-se à sua identificação a letra “F”.

Na Tabela 4-1 resume-se a tipologia do meio amostrado no campo tal como o número de pontos que possibilitou a recolha de cada meio considerado.

Tabela 4-1. Tipologias de materiais recolhidos no campo

Meio amostrado	Identificador	Número de pontos de amostragem
Solos superficiais - nível T (prof. 0,5 – 1,5 m)	T	23
Solos profundos - Nível B (prof. 2 – 3 m)	B	16
Afloramentos	F	8

É importante salientar que tendo em conta os afloramentos observados, pode-se genericamente considerar dois tipos de basaltos. Em Ramada, os basaltos apresentam maior resistência e menor grau de alteração e fracturação. Pelo contrário, os basaltos dos afloramentos encontrados nas proximidades de Famões caracterizam-se por ser amigdaloides, apresentando uma matriz mais alterada e fraturada e, frequentemente, vesículas preenchidas com calcite.

4.3 Preparação das amostras

4.3.1 Introdução

No estudo geoquímico dos solos de uma região, a preparação rápida, de baixos custos, simples e correcta das amostras para a análise química representa um fator importante para abranger grandes extensões de áreas e obter, ao mesmo tempo, uma boa representatividade espacial dos elementos químicos presentes nos solos (Hu *et al.*, 2017). As concentrações dos metais pesados nos solos são inversamente proporcionais ao tamanho das partículas que compõem a sua granulometria. Assim, os metais pesados apresentam grande afinidade com a fração argilosa acumulando-se sobretudo nas frações granulométricas cujas partículas apresentam uma diâmetro inferior a 63 μm (Sayadi *et.al.*, 2017).

No presente trabalho decidiu-se medir a concentração dos elementos químicos na fração da granulometria do solo que apresenta um diâmetro das partículas inferior a 63 μm . Tal decisão resulta do facto de que esta é a fração do solo que apresenta, tanto uma elevada suscetibilidade de acusar concentrações em metais pesados, como um processo rápido de separação da restante granulometria do solo (peneiração).

Adicionalmente, para efeitos comparativos relativamente ao controlo que as frações granulométricas de maior dimensão podem exercer sobre a concentração dos elementos químicos, foi decidido analisar também a fração total (63 μm - 2mm) em solos recolhidos que se apresentaram isentos de qualquer indício visível de influência antropogénica (plásticos, brita, vidros, etc.). Tal condição só foi possível verificar em relação a alguns solos recolhidos no nível B. As amostras destes solos foram referenciadas com o número da sondagem e o identificador “Bt”. Na Tabela 4-2 apresentam-se os tipos de amostras preparadas para a análise FRX.

Tabela 4-2 – Tipos de amostras de solo analisadas no estudo

Meio amostrado	Tipo de material analisado (FRX)	Referências das amostras
Solos superficiais (nível T)	Fração granulométrica fina ($< 63 \mu\text{m}$)	1T, 2T, 3T, 4T, 5T, 6T, 8T, 9T, 10T, 12T, 13T, 14T, 15T, 17T, 18T, 19T, 20T, 21T, 22T, 23T, 24T, 25T, 26T;
Solos profundos (Nível B)	Fração granulométrica fina ($< 63 \mu\text{m}$)	1B, 2B, 3B, 4B, 7B, 9B, 10B, 11B, S14B, 15B, 16B, 17B, 18B, 23B, 25B, 26B;
	Fração granulométrica total ($< 2\text{mm}$)	2Bt, 3Bt, 4Bt, 7Bt, 9Bt, 10Bt, 11Bt, 16Bt, 17Bt, 17Bt, 23Bt, 25Bt, 26Bt;
Afloramentos	Matriz rochosa	1F, 8F, 11F, 15F, 18F, 19F, 21F, 25F;

4.3.2 Amostras da fração fina de solos

A preparação da fração fina dos solos para a análise FRX contou com as seguintes etapas:

1. Homogeneização do solo recolhido no terreno;
2. Quarteamento da amostra para a separação de metade de conteúdo do saco;
3. Separação da fração fina ($< 63 \mu\text{m}$) da fração grosseira do solo ($> 63 \mu\text{m}$) do conteúdo amostrado com recurso ao peneiramento por via húmida e consequente recolha da água com a fração fina em suspensão;
4. Sedimentação da fração fina, remoção do líquido transparente e colocação na estufa (40°C) para secagem;
5. Registo do peso da fração fina seca (Figura 4.3) e consequente amostragem de cerca de 50 g deste material;
6. Homogeneização da fração fina amostrada com recurso ao moinho planetário;
7. Encapsulamento do pó resultante da fração fina homogeneizada em recipientes de plástico devidamente selados, até o momento da análise.

Em paralelo ao processo de preparação das amostras de fração fina, a fração grosseira retida no peneiro com abertura de $63 \mu\text{m}$ é introduzida na estufa, para secagem. Posteriormente, regista-se o seu peso e efetua-se uma análise granulométrica, utilizando um agitador e uma coluna de peneiros com os seguintes diâmetros: $[0.063-0.125] \text{ mm}$, $[0.125-0.25] \text{ mm}$, $[0.25-0.5] \text{ mm}$, $[0.5-1 \text{ mm}]$, $[1-2 \text{ mm}]$, $[> 2 \text{ mm}]$.



Figura 4.3 – Exemplo da amostra de fração fina depois de secagem na estufa

4.3.3 Amostras de solo para análise química da fração total

A análise deste tipo de amostras tem como objetivo estudar a variação da concentração em metais pesados considerando a fração grosseira do solo. Alguns solos recolhidos apresentam fragmentos de materiais de origem antrópica (pequenos pedaços de brita e calçada calcária, vidros e plásticos). De forma a garantir que estes materiais não influenciam a composição química natural da amostra, considerou-se apenas as amostras dos solos recolhidos em profundidade que não evidenciaram qualquer elemento antrópico especificado anteriormente.

O processamento destas amostras consistiu apenas na desagregação do solo no almofariz, remoção da fração acima de 2 mm com recurso ao peneiramento, homogeneização da fração com dimensões inferiores a 2 mm utilizando o moinho planetário e consequente encapsulamento. A Figura 4.4 mostra o aspeto inicial e final destas amostras.



Figura 4.4 – Amostras da fração total dos solos e o equivalente homogeneizado

4.3.4 Amostras de afloramentos

A dimensão das amostras de afloramentos foi reduzida, numa primeira fase, com recurso ao britador de maxilas. Seguidamente, os fragmentos de rocha foram reduzidos a pó com recurso ao moinho planetário. O pó resultante foi armazenado em recipientes de plástico devidamente identificados, até o momento da análise química.

Na Figura 4.5 encontram-se expostos os equipamentos utilizados para o processamento das amostras.



Figura 4.5 – Equipamentos utilizados para a preparação das amostras. De esquerda para a direita: agitador e coluna de peneiros, britador de maxilas, moinho planetário.

4.4 Método de análise – Fluorescência de raios X

4.4.1 Introdução

Neste trabalho, para a quantificação das concentrações dos elementos químicos nos solos basálticos do CVL, foi utilizada a técnica de FRX com recurso a um equipamento portátil.

De modo geral, a análise química efetuada pelo equipamento FRX inicia-se com a emissão de raios-X pelo instrumento, provocando a radiação da amostra. Os átomos do material a ser analisado são excitados pela radiação, transitando para um nível mais alto de energia. Pelo facto de se encontrarem em um nível instável, os átomos libertam a própria energia, na forma de radiação de raios-X, característica da composição elemental da amostra (Figura 4.6) (Brouwer, 2010).

Os átomos de cada elemento apresentam energia característica, libertada quando excitados e medida por um detetor incorporado no equipamento. Este detetor efetua a correspondência entre a energia característica emitida, medida em *keV* (*kiloelectron volt*) e os elementos químicos correspondentes. De igual modo, estima a concertação dos elementos com base na avaliação da taxa de emissão da energia característica sendo esta taxa medida em unidades cps (*counts per second*). A interpretação destas medições é efetuada com recurso a *software* sendo produzidos e fornecidos os resultados finais ao utilizador (Michael, 2017).

4. Materiais e métodos

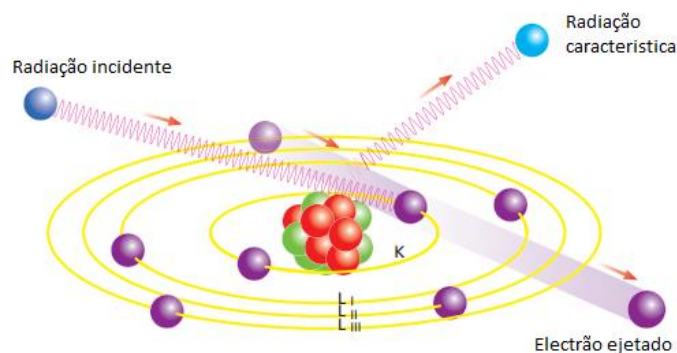


Figura 4.6 – Teoria da Fluorescência de raios-X (adaptado de Brouwer, 2010)

Os resultados finais consistem na média das concentrações determinadas pelo analisador ao longo do tempo de análise estabelecido (Figura 4.7) e são acompanhados pelo desvio padrão das várias medições que o analisador realizou para produzir o resultado final. Desta forma, permite-se ao utilizador estabelecer o seu próprio grau de confiança nas medições efetuadas (*op.cit*).

Caso o analisador não apresente a sensibilidade necessária para a determinação da presença de um certo elemento químico que se encontra segundo baixas concentrações, é apresentado o limite de detecção (LD) para o elemento em causa. O limite de detecção é um parâmetro que indica a menor concentração de um elemento que pode ser detetada (Thermo Fisher Scientific, 2010).

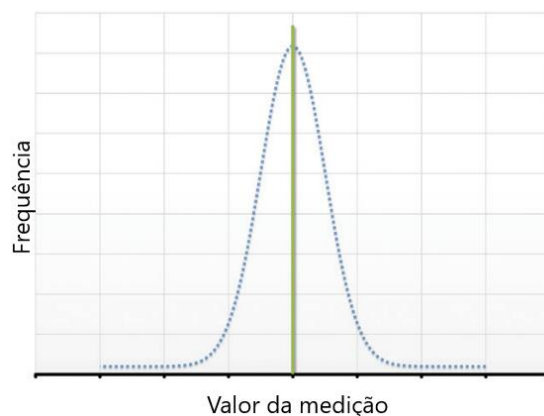


Figura 4.7 – Distribuição normal das medições (adaptado de Michael, 2017)

Alguns dos fatores que influenciam os limites de detecção dos equipamentos FRX são: o elemento químico de interesse, tipo de detetor utilizado, intensidade da radiação incidente, número de vezes que a amostra é irradiada, efeitos físicos da matriz da amostra e interferências entre os espectros semelhantes de alguns elementos químicos (EPA, 1998).

Enquanto o efeito das interferências entre os elementos é possível corrigir através dos softwares dos equipamentos FRX, o efeito físico da matriz só é possível reduzir através de uma preparação adequada das amostras. Este efeito resulta da variação dos parâmetros que caracterizam fisicamente o conteúdo amostrado tal como o tamanho das partículas, teor de humidade e heterogeneidade da amostra (Thermo Fisher Scientific, 2010).

No seu estudo sobre a influência da humidade nas concentrações dos metais pesados do solo, Sahraoui & Hachicha (2017), concluem que o aumento da humidade do solo provoca uma diminuição nos valores das concentrações obtidas pelos equipamentos FRX portáteis. Tal produz a subestimação das concentrações dos elementos químicos (*op. cit.*). De modo análogo, Laiho & Perämäki (2005), confirmam este facto, adicionando que o tamanho heterogéneo das partículas nas amostras é também um dos fatores que afetou os resultados do seu estudo. Além disso os autores referem que nem todos os erros podem ser evitados por uma preparação mais adequada das amostras pois inconsistências entre resultados de diferentes equipamentos portáteis FRX foram encontradas quando amostras de solo com concentrações altas de elementos químicos foram analisadas sem recorrer a uma calibração específica para solos (*op. cit.*).

4.4.2 Análise química das amostras de solos basálticos

As amostras de solos foram analisadas utilizando o espectrómetro portátil “Niton XL3t GOLDD”, fabricado pela empresa *Thermo Fisher Scientific*.

As amostras previamente homogeneizadas foram colocadas em cápsulas específicas para a análise FRX e analisadas com o equipamento em modo laboratorial, montado em uma estrutura que permite a colocação das amostras em contacto com o analisador (Figura 4.8).

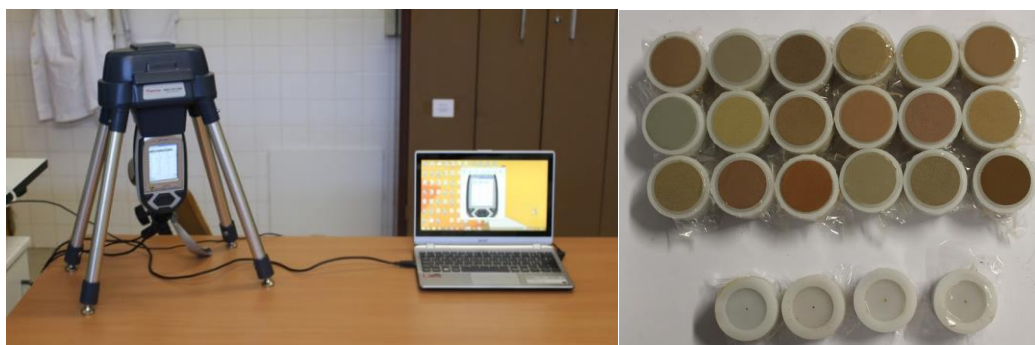


Figura 4.8 – Equipamento montado em modo “laboratório” (esquerda) e amostras encapsuladas (direita)

4. Materiais e métodos

Como referido anteriormente, o analisador mede múltiplas vezes a concentração de um elemento na amostra até obter um valor médio. Como resultado final, o equipamento apresenta a concentração média de um elemento na amostra (C_m) e a respetiva incerteza da medição na forma de intervalo cujos limites são definidos por duas unidades de σ (desvio padrão), nomeadamente, $[C_m \pm 2\sigma]$. Isto significa que 95.4 % dos resultados das medições efetuadas pelo aparelho para determinar a concentração média do elemento na amostra se enquadram no intervalo de incerteza expandida $[C_m \pm 2\sigma]$. Quanto menor é o intervalo em questão, mais preciso é considerado o valor da concentração obtido.

A precisão dos resultados obtidos pelo aparelho pode ser avaliada com base no coeficiente de variação das medições (Shefsky, 1997). Para o cálculo deste parâmetro, utilizou-se o intervalo de incerteza expandida correspondente a uma confiança de 95% ($CV_{95\%}$) (Figura 4.9). O parâmetro $CV_{95\%}$ é frequentemente utilizado como indicador do erro de medição sendo que o seu valor é dado pela seguinte expressão:

$$CV_{95\%} = \frac{2\sigma}{C_m}$$

Em que:

σ - desvio padrão das medições efetuadas pelo analisador para obter a concentração final para um dado elemento;

C_m – concentração média obtida para um elemento químico medido.

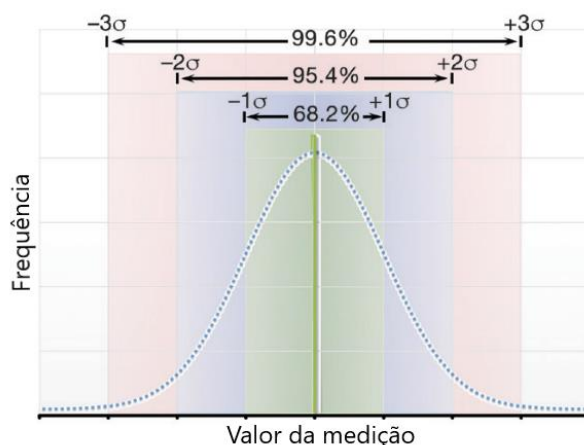


Figura 4.9 – Percentagem de medições em uma distribuição normal (adaptado de Michael, 2017)

5. RESULTADOS OBTIDOS E DISCUSSÃO

5.1 Características texturais dos solos basálticos

A meteorização física e química das rochas tem como resultado uma gama extensa de frações granulométricas e a distribuição das partículas oferece indicação sobre a textura do solo (Foth, 1990). Para efetuar a classificação textural das amostras de solo basálticos utilizou-se o sistema proposto por Folk (Folk, 1954 *apud* J. A. Dias, 2004) para a classificação dos sedimentos grosseiros. Este sistema de classificação consiste na projeção em diagrama triangular dos conteúdos percentuais de frações granulométricas correspondentes ao cascalho (> 2 mm), areia (0.063 – 2 mm) e lodo (< 0.063 mm). A classificação não é adequada a solos mas foi utilizada porque a distribuição textural não se altera embora a terminologia não seja adequada a solo.

Na Figura 5.1 apresenta-se a classificação textural dos solos basálticos superficiais (nível T) com base nas percentagens da granulometria correspondente às dimensões de cascalho, areia e lodo.

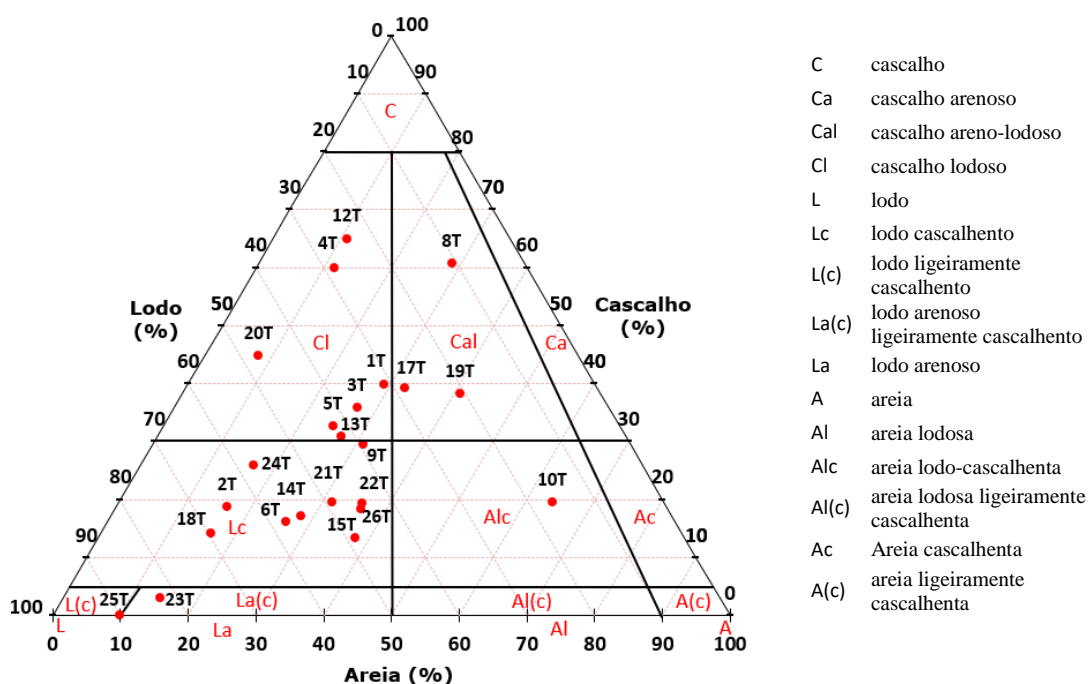


Figura 5.1 – Classificação textural das amostras de solos superficiais

A partir da análise da ultima figura resulta que grande parte das amostras dos solos superficiais contam com quantidades significativas de lodo (partículas inferiores a 0.063 mm). Utilizando a classificação de Folk (*op.cit*), as amostras de solos basálticos superficiais foram agrupadas segundo as seguintes classes:

5. Resultados obtidos e discussão

- Cascalho lodoso: 1T, 3T, 4T, 5T, 9T, 12T, 20T;
- Cascalho areno-lodoso: 8T, 17T, 19T;
- Areia lodo-cascalhenta: 10T;
- Lodo cascalhento: 2T, 6T, 1T, 14T, 15T, 18T, 21T, 22T, 24T, 26T;
- Lodo arenoso ligeiramente cascalhento: 23T;
- Lodo arenoso: 25T.

Tendo em vista a classificação efectuada, é importante referir que as amostras do nível T que apresentam a textura mais fina foram recolhidas na zona da Ramada (amostras 25T e 23T).

Relativamente à classificação textural dos solos amostrados em profundidade, esta encontra-se representada no diagrama da Figura 5.2. Observa-se que, em profundidade, os solos mostram uma tendência de aumento do diâmetro das partículas, tornando-se mais grosseiros.

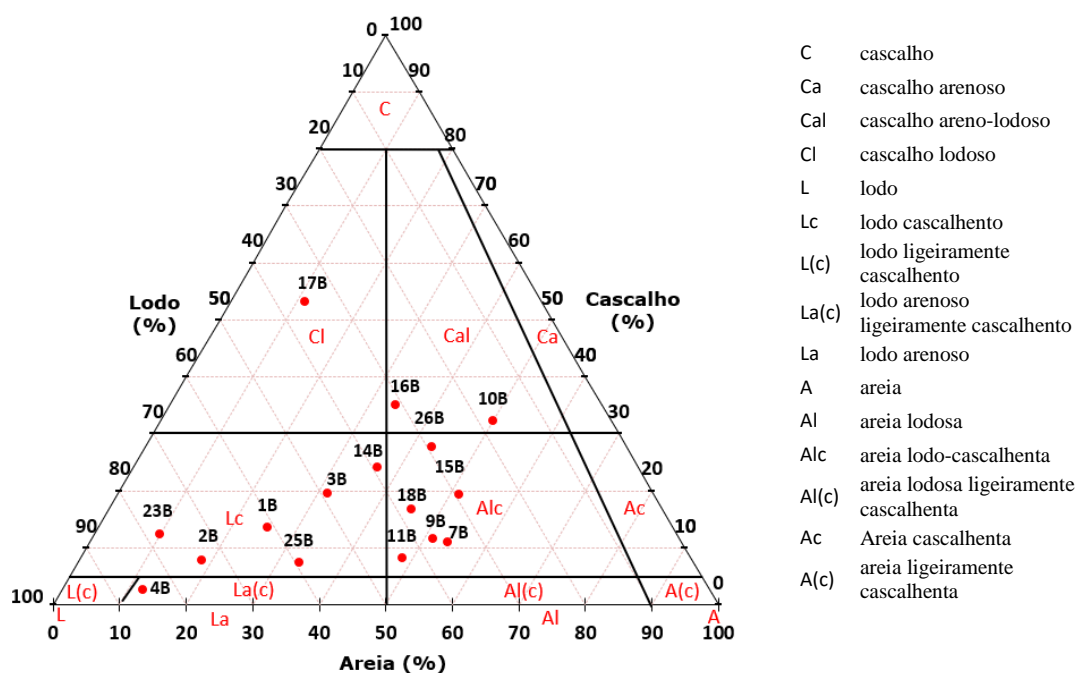


Figura 5.2 – Classificação textural das amostras de solo recolhidas em profundidade

De acordo com o diagrama apresentado na figura anterior, as amostras recolhidas no nível B são caracterizadas como:

- Cascalho lodoso: 17B;
- Cascalho areno-lodoso: 10B; 16B; 26B;
- Areia lodo-cascalhenta: 7B, 9B, 11B, 15B, 18B;

- Lodo cascalhento: 1B; 2B; 3B; 14B; 23B; 25B;
- Lodo arenoso ligeiramente cascalhento: 4B.

Efetuada uma comparação entre as amostras dos solos basálticos recolhidas segundo os dois níveis, é importante referir que as amostras recolhidas na zona da Ramada (23T, 25T e 26T) tendem a apresentar granulometrias mais grosseiras quando recolhidas no nível B. Relativamente às amostras recolhidas na zona de Famões, em profundidade, verifica-se um aumento de fração fina nos solos representados pelas amostras 1B, 2B, 3B, 4B e 9B.

A grande variação dos aspetos texturais dos solos é comprovada, com mais pormenor, pelas curvas granulométricas obtidas para cada solo amostrado. Na Figura 5.3 encontram-se representadas as curvas granulométricas da fração arenosa (0.063mm – 2mm) dos solos basálticos de superfície (nível T). Como se pode verificar, as amostras exibem uma granulometria relativamente extensa, contudo, destaca-se uma faixa central de curvas granulométricas cujos pesos das frações cascalhentas (fração granulométrica > 2mm) representam entre 14 e 40% do peso total da amostra. O peso da fração fina (fração granulométrica < 0.063mm) constitui entre 28 e 70% do peso total da amostra.

As amostras 4T e 12T destacam-se com 60% e 65% de material cascalhento, respetivamente. A fração fina mostra-se relativamente escassa (28% e 24% de fração fina, respetivamente).

A melhor graduação é atingida pelo solo característico da amostra 10T. Este apresenta cerca de 20% de granulometria cascalhenta e 26% de granulometria fina. O resto da sua granulometria (54%) é constituída por grãos do tamanho das areias.

De todas as amostras superficiais, a amostra 8T contem a quantidade de fração fina (lodo) mais reduzida (11%).

As curvas granulométricas dos solos amostrados em profundidade (nível B) apresentam-se mais verticais do que no caso dos solos superficiais indicando uma tendência de aumento da componente da fração arenosa (Figura 5.4). Uma exceção ao caso é constituída pelo conjunto das amostras 1B, 2B, 4B, 17B e 23B em que a fração arenosa não se encontra em grande quantidade.

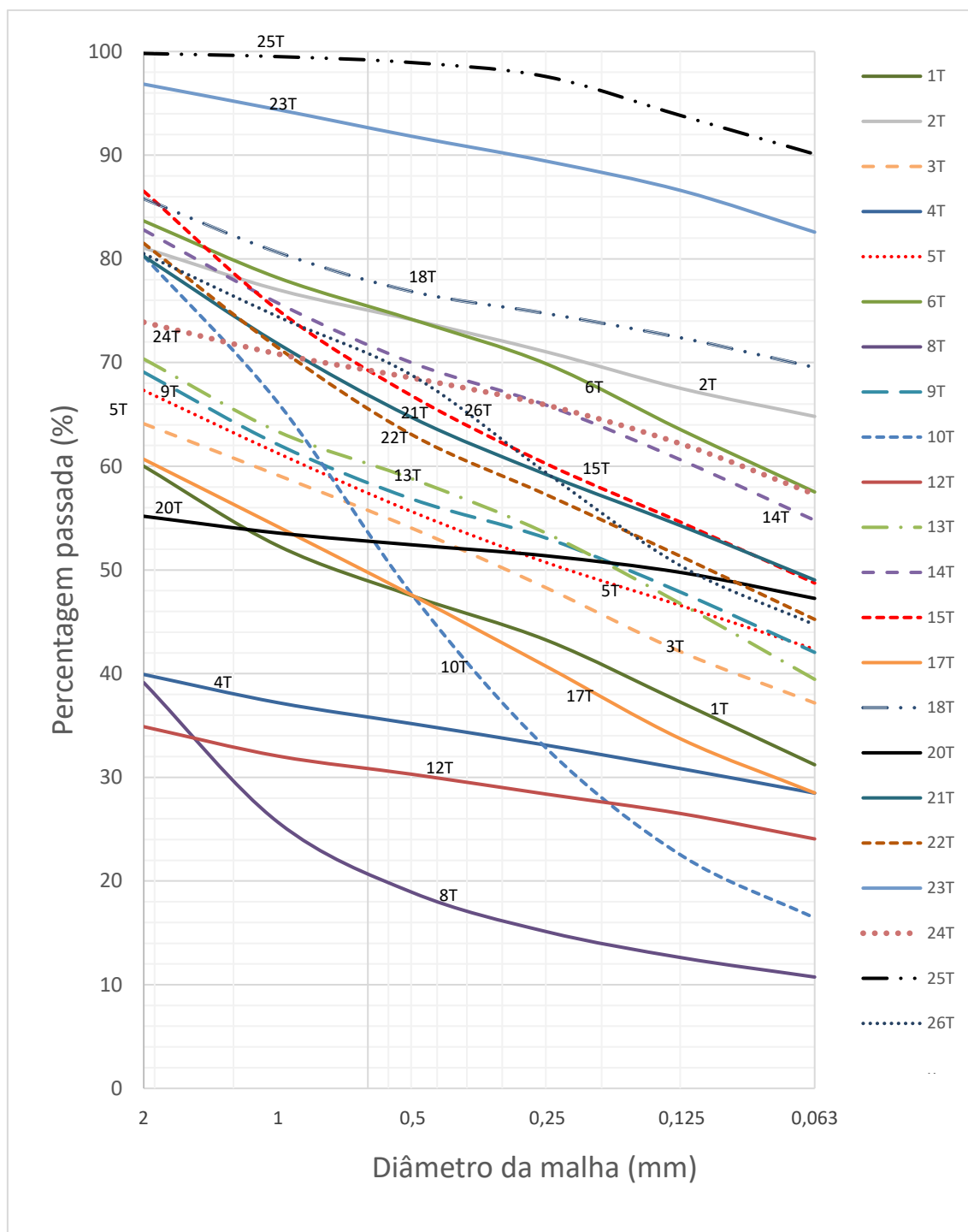


Figura 5.3 – Curvas granulométricas das amostras de solos superficiais (Nível T)

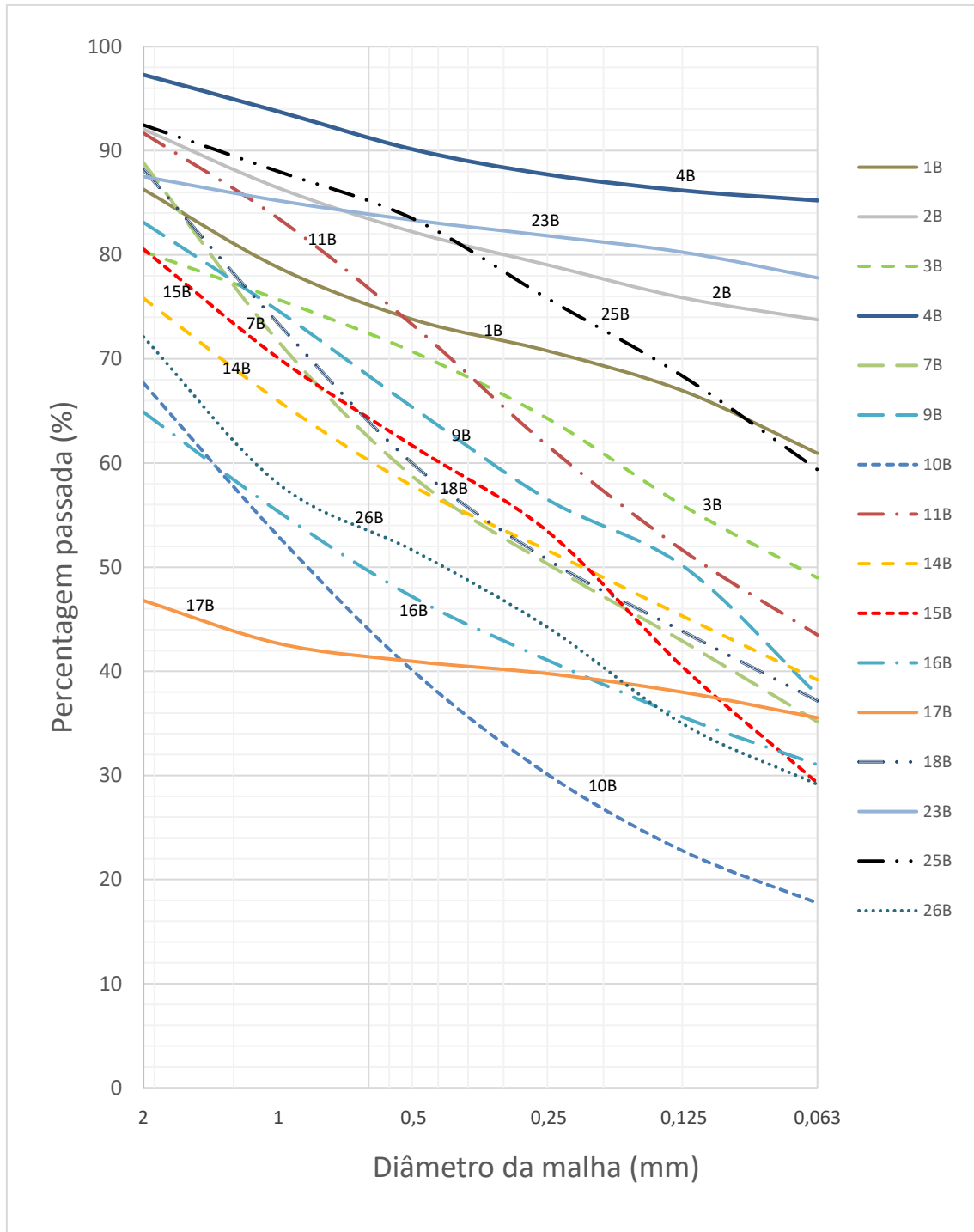


Figura 5.4 – Curvas granulométricas das amostras de solos profundos (nível B)

5. Resultados obtidos e discussão

Com base nas observações de campo e em aspetos da análise granulométrica foi possível identificar os seguintes tipos de solos:

1. Solos de natureza piroclástica

São solos formados a partir da alteração dos níveis piroclásticos como cinzas e brechas vulcânicas que se encontram intercalados com os basaltos do CVL. No caso das brechas vulcânicas, estes solos são caracterizados sobretudo por uma textura sacaróide conferida maioritariamente pela presença da calcite na forma de vesículas amigdalóides formadas pela atividade dos gases libertados durante a actividade vulcânica ou nas cavidades formadas na sequência das fases explosivas (Palácios & Matos Alves, 2003) (Figura 5.5). A calcite forma cristais bem desenvolvidos e às vezes zeólitos. De mencionar é o facto que a fração fina neste tipo de solos se apresenta muito escassa (amostra 8T). Predomina a fração cascalhenta com diâmetro dos grãos superior a 2 mm, proveniente dos fragmentos de basaltos incorporados na matriz das brechas vulcânicas.



Figura 5.5 – Brechas vulcânicas observadas nos arredores da sondagem S8

No caso dos solos formados sobre os níveis piroclásticos compostos maioritariamente por cinzas vulcânicas verifica-se que a fração fina existe em quantidades relativamente elevadas (amostras 2T e 2B). Verifica-se a mesma textura sacaroide que nos solos formados sobre as brechas vulcânicas descritos anteriormente. Quando estes solos são desprovidos da fração lodosa com recurso ao peneiramento por via húmida, verifica-se que a fração grosseira do solo é formada, exclusivamente, por calcite (Figura 5.6).

Tanto os solos formados sobre as camadas de brecha vulcânica como os solos formados sobre as cinzas vulcânicas, embora diferentes do ponto de vista da sua constituição granulométrica, apresentam ambos uma cor castanho-avermelhada, com nuances violáceas.



Figura 5.6 – Solo constituído por cinzas vulcânicas na localização da sondagem S2 (esquerda) e a amostra 2T, constituída pelo mesmo tipo de solo, após peneiração por via húmida (direita)

Um caso especial é representado pelas amostras recolhidas na sondagem S25. Embora a superfície da vizinhança do local de amostragem indique a presença de grandes blocos de basalto e solos de cor avermelhada, as amostras recolhidas em ambos os níveis (T e B) apresentam uma cor amarelada e textura siltosa. Embora este tipo de solo mostre uma grande componente fina (amostra 25T – 90%, amostra 25B – 59%), verificou-se que, depois da separação granulométrica, a fração com dimensão superior a 2 mm consiste em concreções de muito baixa densidade, facilmente desintegráveis. Isto levou a concluir que para a amostra em questão foi obtida uma “falsa” granulometria, prevendo-se uma componente fina ainda maior do que a obtida. De qualquer modo, é de considerar que este tipo de solo possa não ter origem basáltica. Por causa da baixa densidade de todas as frações granulométricas e textura porosa das concreções incluídas na fração mais grosseira, este tipo de solo pode estar associado aos níveis piroclásticos.



Figura 5.7 – Amostra 25B recolhida no terreno (esquerda) e desprovida da fração lodosa (direita)

5. Resultados obtidos e discussão

2. Solos derivados de basalto amigdalóide

Encontram-se sobretudo na parte central e poente da zona de investigação. As amostras deste tipo de solos apresentam sobretudo uma granulometria de gradação extensa e incorporam frequentemente fragmentos basálticos, alterados e facilmente quebráveis (Figura 5.6). Nestes fragmentos, é possível identificar vesículas preenchidas por calcite, tal como nos basaltos a aflorar nas proximidades (Figura 5.8 e Figura 5.9)



Figura 5.8 – Amostra de afloramento 11F, recolhida nas proximidades da sondagem S11 (esquerda) e fragmento de basalto com vesículas preenchidas por calcite na amostra 11T (direita)



Figura 5.9 – Afloramento basáltico alterado nas imediações da sondagem S19 (esquerda) e basaltos amigdalóides no mesmo afloramento (direita).

O solo apresenta-se sobretudo avermelhado e, por vezes, cinzento. Na Figura 5.10, ilustram-se algumas variações destes solos, já desprovidas da fração fina e cujos constituintes granulométricos estão ordenados, de baixo para cima, segundo os diâmetros das partículas

correspondentes aos intervalos [0.063-0.125] mm, [0.125-0.25] mm, [0.25-0.5] mm, [0.5-1 mm], [1-2 mm] e [> 2 mm]. Este tipo de solo cobre a maior parte da extensão da área de estudo.

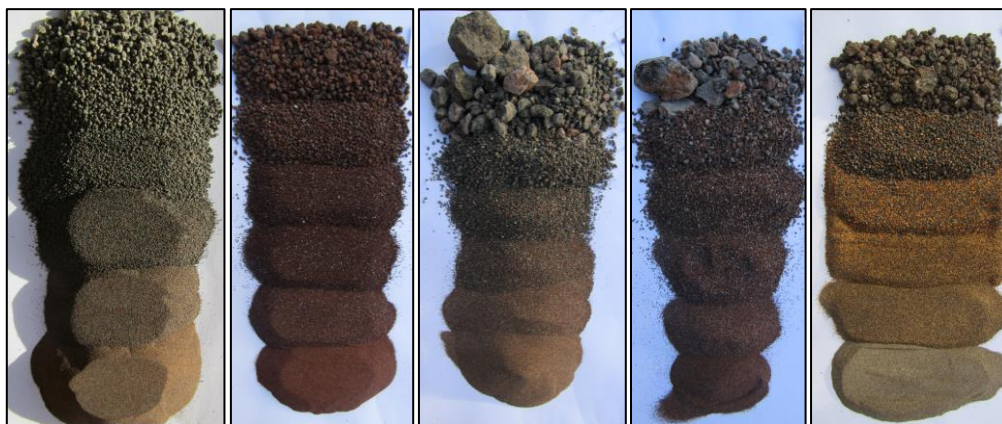


Figura 5.10 – Diferentes tipos de solos basálticos com diferentes graus de alteração, na zona de Famões.

3. Solos derivados de basalto com textura fina

Este tipo de solos são caracterizados, sobretudo, por uma baixa representação da fração arenosa (0.063 – 2 mm). Nos locais e arredores das sondagens onde estes solos foram recolhidos, a superfície dos terrenos mostra blocos de relativamente grandes dimensões. Estes apresentam-se compactos e muito pouco alterados ou são (Figura 5.11).



Figura 5.11 – Bloco basáltico na superfície do solo, sem indícios de alteração, nas imediações da sondagem S21

Estes solos são escassos na área de estudo, sendo identificados apenas nas sondagens S23, S20 e S18. Ao tato, a matriz do solo apresenta-se sobretudo argilosa. A amostra 18T integra na sua matriz algumas aglomerações de grãos de quartzo (Figura 5.12).

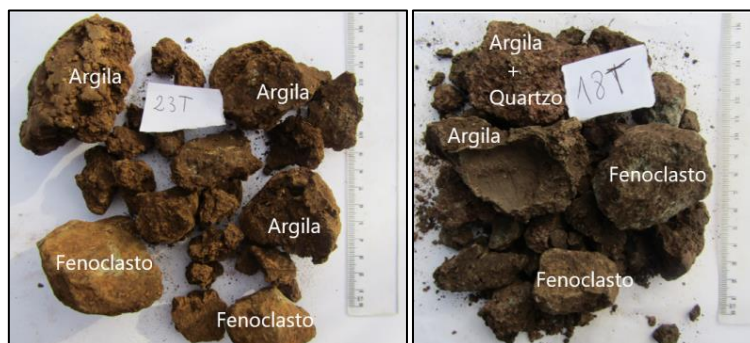


Figura 5.12 – Amostras de solo basáltico com fenoclastos de basalto

5.2 Análise dos resultados obtidos por Fluorescência de Raios X

Neste estudo pretendeu-se averiguar se o tipo de preparação efetuada para as amostras dos solos basálticos permite atingir os limites de deteção especificados pelo fabricante do equipamento para uma amostra típica de solo. Escolheu-se efetuar uma comparação tendo em conta os limites de deteção para amostras de referência típicas de solo com ferro e cálcio ($\text{SiO}_2 + \text{Fe} + \text{Ca}$). Esta escolha foi baseada na semelhança composicional que este tipo de amostra partilha com os solos basálticos, estes últimos apresentando também um alto teor de Fe e Ca na sua composição (Anexo I).

Na Tabela 5-1 encontra-se resumido, para cada elemento analisado, a quantidade de amostras que registaram concentrações acima do limite de deteção para o método laboratorial utilizado (“% >LDM”), limite de deteção do respetivo método laboratorial (“LDM”), limite de deteção especificado pelo fabricante para uma amostra de referência típica de solo (LDRef) e os valores mínimos, medianos e máximos dos erros de medição ($\text{CV}_{95\%}$) indicados pelo analisador. Na mesma tabela apresentam-se os valores de referência mais baixos especificados para o uso dos solos pelas Normas de Ontário de modo a verificar se a preparação expedita das amostras permite obter concentrações de metais pesados compatíveis com os níveis toxicológicos especificados pela legislação canadiana.

Tabela 5-1. Resumo de desempenho das medições FRX sobre as amostras de fração fina dos solos basálticos

Elemento	% > LDM	LDM (ppm)	LDRef (ppm)	Ontário <i>Guidelines</i> , 2011	Erro de medição (CV _{95%})		
					Mínimo	Mediana	Máximo
Mg	100%	-	1500	-	6.3%	11.6%	25.5%
Al	100%	-	500	-	1.5%	1.9%	2.8%
Si	100%	-	-	-	0.7%	0.7%	0.9%
P	100%	-	330	-	3.3%	6.6%	9.9%
Cl	100%	-	65	-	2.9%	3.7%	4.7%
K	100%	-	45	-	1.1%	1.6%	3.5%
Ca	100%	-	-	-	0.4%	0.6%	1.9%
Ti	100%	-	60	-	0.4%	0.6%	0.9%
V	100%	-	25	86	5.5%	9.8%	13.5%
Cr	100%	-	22	67	3.2%	9.0%	55.2%
Mn	100%	-	50	-	2.1%	3.0%	3.9%
Fe	100%	-	-	-	0.2%	0.3%	0.3%
Co	23%	125	90	19	37.2%	51.7%	78.4%
Ni	97%	22.1	30	37	4.8%	8.9%	48.1%
Cu	97%	8.9	13	62	7.8%	13.5%	29.1%
Zn	100%	-	10	290	4.2%	5.2%	6.1%
As	41%	2.1	7	11	33.2%	48.2%	65.4%
Rb	100%	-	3	-	2.0%	4.5%	14.1%
Sr	100%	-	3	-	0.5%	0.8%	1.5%
Zr	100%	-	4	-	0.7%	1.0%	1.4%
Nb	100%	-	3	-	3.0%	5.1%	7.9%
Mo	59%	2.1	3	2	20.1%	36.3%	58.7%
Cd	38%	6.5	12	1	34.8%	46.7%	63.1%
Ba	100%	-	45	210	1.7%	3.6%	7.9%
Hg	21%	4.8	9	0.16	42.5%	53.6%	63.2%
Pb	100%	-	8	45	10.9%	25.7%	41.3%

Verifica-se que no caso de muitos dos elementos analisados, devido à sua presença em quantidades significativas no solo. No caso dos elementos Mg, Al, Si, P, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Zn, Rb, Sr, Zr, Nb, Ba e Pb todos os valores obtidos estavam acima do limite de detecção..

O cobalto (Co) apresenta um limite de detecção elevado para as amostras de solo basáltico (125 ppm) razão pela qual apenas 23% dos resultados foram acima deste valor. Este elemento encontra-se acima do limite de detecção utilizado como referência (90 ppm).

Relativamente aos elementos Ni, Cu, As, Mo, Cd, e Hg foi possível alcançar os limites de detecção, estes apresentando-se bastante inferiores aos limites da amostra típicas de solo com ferro e cálcio ($\text{SiO}_2 + \text{Fe} + \text{Ca}$).

5. Resultados obtidos e discussão

Verifica-se que os elementos Co, Mo, Cd, e Hg registaram concentrações acima do limite de detecção em um número relativamente baixo de amostras. Além disso, quando estes elementos são detetados, os erros de medição indicados pelo aparelho apresentam-se muito elevados indicando uma aproximação entre as concentrações medidas e os limites de detecção do aparelho. Comparativamente aos limites toxicológicos especificados pelas Normas de Ontário, os limites de detecção destes elementos apresentam-se elevados. Por causa da sua baixa detecção nas amostras e elevados limites de detecção, a quantificação destes elementos tem que ser efetuada segundo outros métodos de análise química que permitam estabelecer um estado de referência mais baixo.

No caso do elemento As, verifica-se que apenas é detetável em 41% das amostras analisadas, com erros de medição grandes por causa da proximidade entre a concentração medida e o limite de detecção. Contudo, devido ao facto de apresentar um limite de detecção baixo (LDM = 2.1 ppm) relativamente aos valores de referência toxicológicos (11 ppm, uso agrícola), conclui-se que a sua presença nos solos basálticos é vestigial e não representa um perigo para a saúde humana.

Os outros elementos considerados tóxicos para a saúde humana (Cu, Cr, V, Ba e Pb), apresentam limites de detecção inferiores aos valores máximos de concentração admissível pela legislação canadiana. Assim, para estes elementos, é possível fixar um estado de referência compatível com os seus níveis toxicológicos.

5.3 Geoquímica dos solos basálticos

5.3.1 Tipo de distribuição dos elementos nos solos

Os resultados obtidos a partir da análise FRX sobre amostras de solos basálticos desenvolvidos sobre o Complexo Vulcânico de Lisboa comprovaram a existência dos seguintes elementos, em quantidades suficientes para serem detetados pelo analisador:

- Elementos maiores, expressos em percentagem (%): Mg, Al, Si, P, Cl, K, Ca, Ti, Fe, Mn;
- Elementos menores, expressos em partes por milhão (ppm): V, Cr, Ni, Cu, Zn, Rb, Sr, Zr, Nb, Ba, Pb.

Para obter uma indicação do tipo de distribuição que os elementos químicos estudados apresentam, recorreu-se ao uso de histogramas para representar as suas concentrações segundo os dois níveis amostrados.

Os histogramas que indicam a distribuição das concentrações na parte superficial do solo contam com um número de 23 observações (Figura 5.13 a Figura 5.33). Após a sua consulta, conclui-se que a grande maioria dos elementos químicos estudados nos solos superficiais do CVL apresentam sobretudo uma distribuição semelhante à lognormal, destacando-se fortemente neste

sentido, e com uma grande semelhança entre as suas distribuições, os metais Ti, V, Cr, Mn, Fe, Zr, Nb, Ba e Pb. Da mesma forma, as distribuições das concentrações dos elementos Mg, Al, P, Cl, e Rb apresentam o mesmo tipo de comportamento, embora não tão evidente. A elevada densidade de concentrações próximas do valor mais baixo registrado em cada elemento, em conjunção com a baixa ocorrência das concentrações altas, provoca um enorme enviesamento para a direita da distribuição destes elementos.

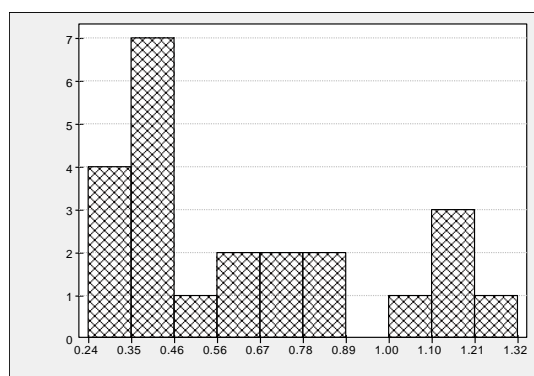


Figura 5.13 – Histograma das concentrações Mg (%), nível T

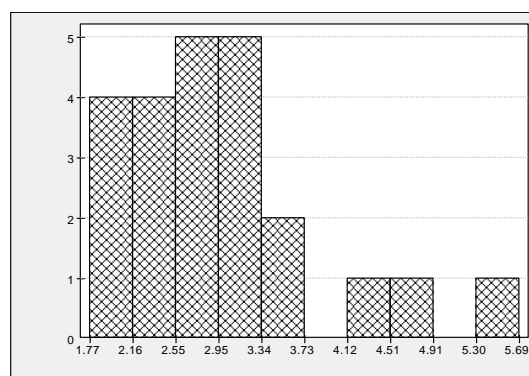


Figura 5.14 – Histograma das concentrações de Al (%), nível T

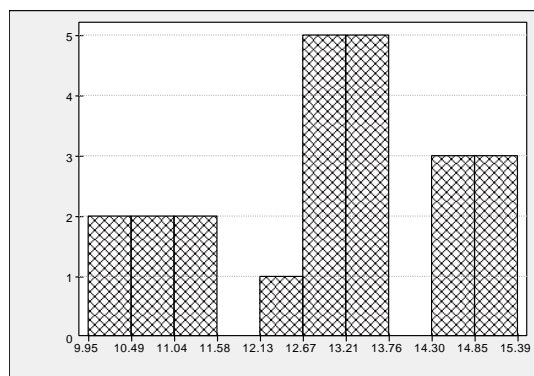


Figura 5.15 – Histograma das concentrações de Si (%), nível T

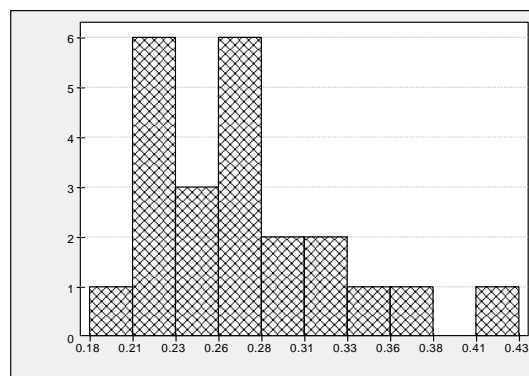


Figura 5.16 – Histograma das concentrações de P (%), nível T

5. Resultados obtidos e discussão

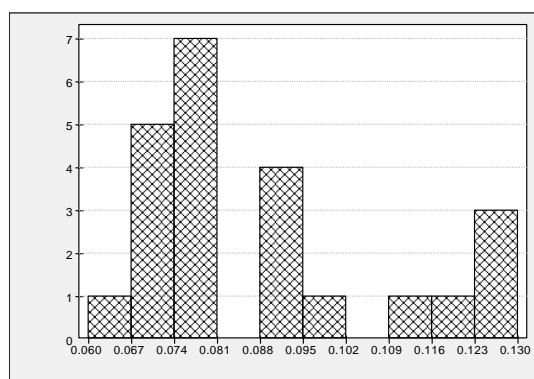


Figura 5.17 – Histograma das concentrações de Cl (%), nível T

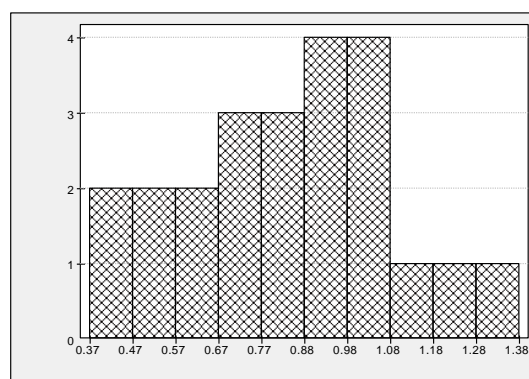


Figura 5.18 – Histograma das concentrações de K (%), nível T

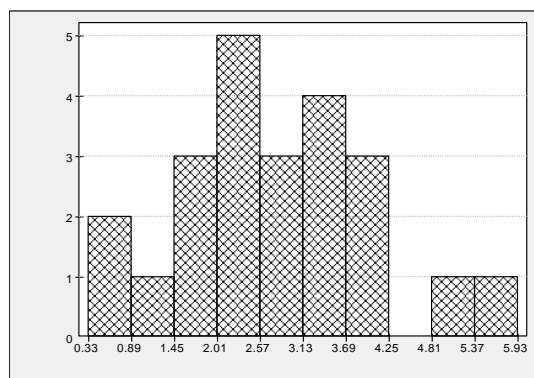


Figura 5.19 – Histograma das concentrações de Ca (%), nível T

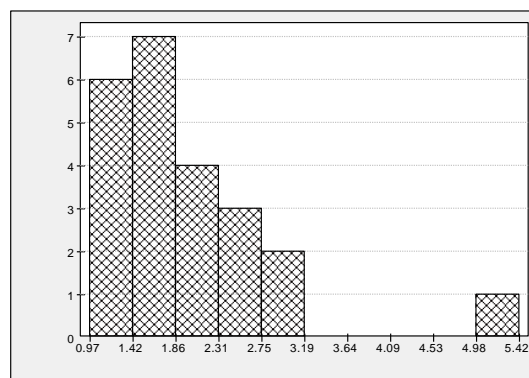


Figura 5.20 – Histograma das concentrações de Ti (%), nível T

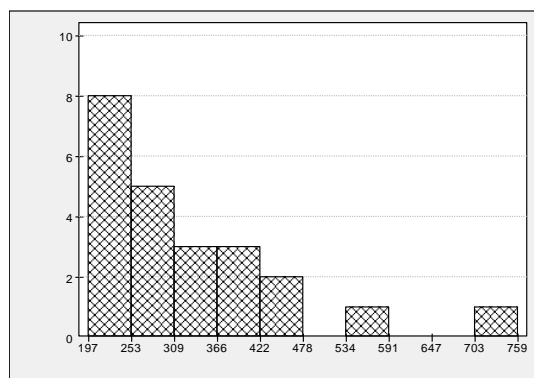


Figura 5.21 – Histograma das concentrações de V (ppm), nível T

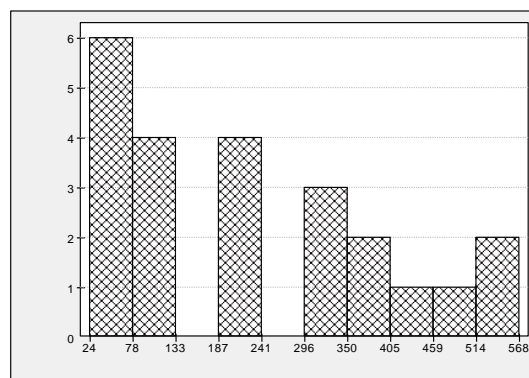


Figura 5.22 – Histograma das concentrações de Cr (ppm), nível T

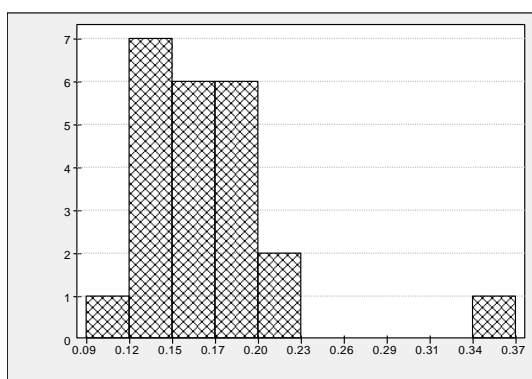


Figura 5.23 – Histograma das concentrações de Mn (%), nível T

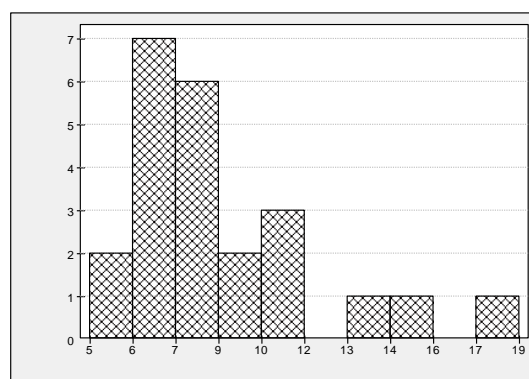


Figura 5.24 – Histograma das concentrações de Fe (%), nível T

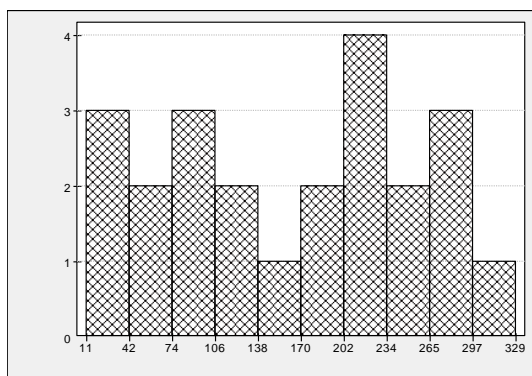


Figura 5.25 – Histograma das concentrações de Ni (ppm), nível T

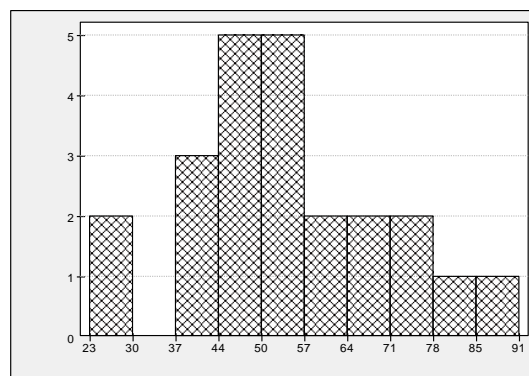


Figura 5.26 – Histograma das concentrações de Cu (ppm), nível T

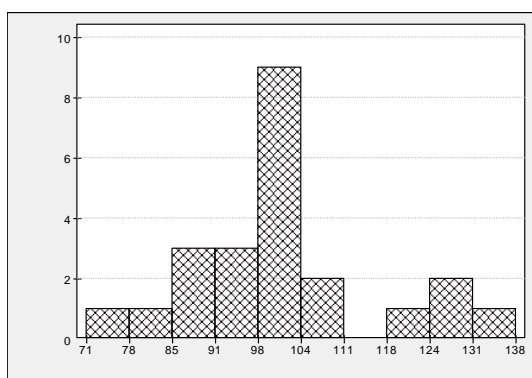


Figura 5.27 – Histograma das concentrações de Zn (ppm), nível T

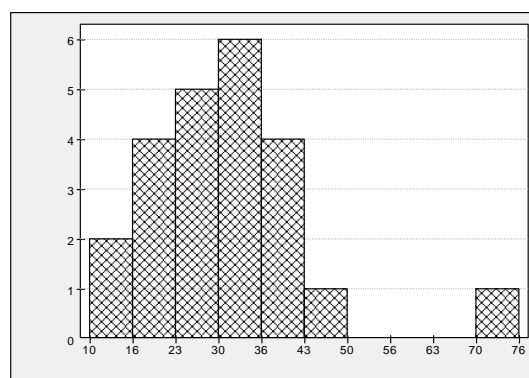


Figura 5.28 – Histograma das concentrações de Rb (ppm), nível T

5. Resultados obtidos e discussão

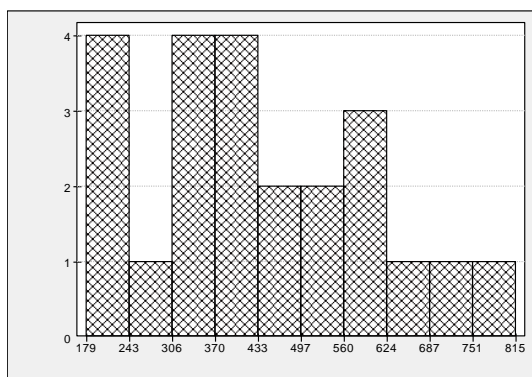


Figura 5.29 – Histograma das concentrações de Sr (ppm), nível T

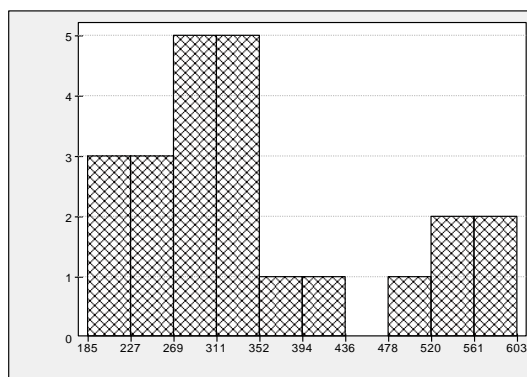


Figura 5.30 – Histograma das concentrações de Zr (ppm), nível T

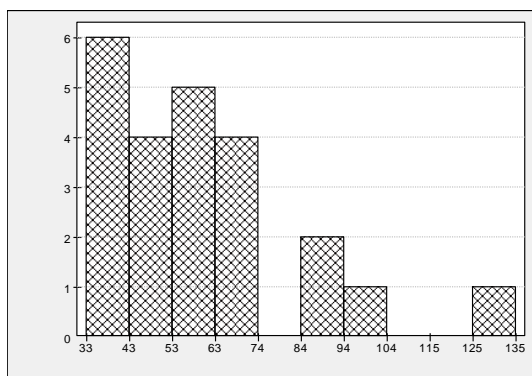


Figura 5.31 – Histograma das concentrações de Nb (ppm), nível T

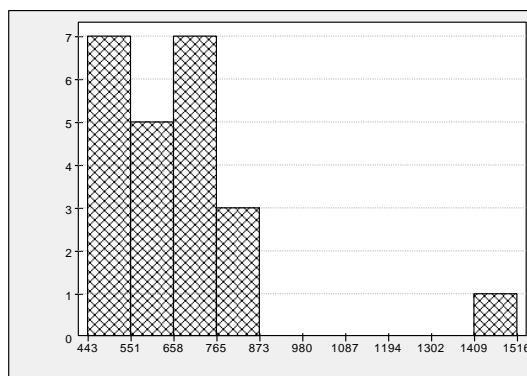


Figura 5.32 – Histograma das concentrações de Ba (ppm), nível T

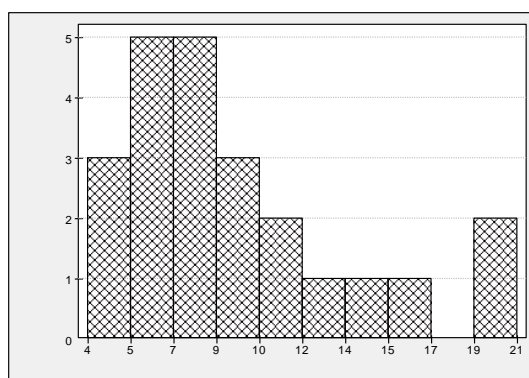


Figura 5.33 – Histograma das concentrações de Pb (ppm), nível T

5.3.2 Estatísticos descritivos das concentrações dos elementos

Os resultados da análise química dos solos superficiais (nível T) encontram-se no Apêndice I. Com base nestes resultados, foram calculados os estatísticos descritivos das concentrações obtidas para os elementos analisados de modo a descrever os solos do ponto de vista da sua geoquímica (Tabela 5-2). Salienta-se que, de modo geral, os resultados obtidos encontram-se em concordância com os resultados obtidos por Duarte (2015) que utilizou o mesmo equipamento na análise de 3 amostras de solos do CVL.

Os resultados obtidos indicam que a composição química dos solos basálticos desta região acusa a predominância de elevadas concentrações de metais como Fe e Al. É importante referir que os óxidos de Al, Fe e Mn desempenham um papel importante na sorção e consequente acumulação de metais pesados nos solos (Adriano, 1986).

Tabela 5-2. Estatísticos descritivos dos resultados obtidos para os solos superficiais (n=23)

Elemento	Média	Mínimo	1º Q	Mediana	3º Q	Máximo	σ	Cv	Skewness
Mg (%)	0.64	0.24	0.37	0.49	0.86	1.32	0.34	0.53	0.80
Al (%)	3.00	1.77	2.36	2.87	3.33	5.69	0.95	0.32	1.20
Si (%)	12.98	9.95	11.19	13.19	14.52	15.39	1.59	0.12	-0.46
P (%)	0.27	0.18	0.23	0.27	0.30	0.43	0.06	0.21	1.05
Cl (%)	0.09	0.06	0.07	0.08	0.10	0.13	0.02	0.24	0.95
K (%)	0.83	0.37	0.62	0.82	1.01	1.38	0.26	0.31	0.09
Ca (%)	2.76	0.33	1.92	2.77	3.44	5.93	1.32	0.48	0.39
Ti (%)	2.00	0.97	1.40	1.76	2.37	5.42	0.93	0.46	2.36
V (ppm)	331.86	197.45	229.79	302.00	402.57	759.83	134.39	0.41	1.68
Cr (ppm)	236.30	24.14	77.18	213.95	358.85	568.73	178.60	0.76	0.49
Mn (%)	0.17	0.09	0.13	0.15	0.18	0.37	0.06	0.33	2.31
Fe (%)	9.54	5.16	7.69	8.42	10.82	19.18	3.21	0.34	1.60
Ni (ppm)	163.84	11.09	80.77	185.33	250.73	329.71	96.99	0.59	-0.05
Cu (ppm)	55.17	23.62	45.09	53.14	64.87	91.92	16.29	0.30	0.38
Zn (ppm)	102.31	71.92	93.09	101.53	106.36	138.08	15.11	0.15	0.64
Rb (ppm)	31.54	10.11	23.39	32.20	37.78	76.82	13.60	0.43	1.42
Sr (ppm)	427.53	179.56	308.60	399.21	582.87	815.03	172.83	0.40	0.44
Zr (ppm)	349.50	185.84	260.02	315.48	430.83	603.56	124.24	0.36	0.85
Nb (ppm)	61.18	33.02	40.22	58.76	72.20	135.84	24.58	0.40	1.39
Ba (ppm)	663.66	443.93	515.16	651.10	732.85	1516.68	218.63	0.33	2.80
Pb (ppm)	9.92	4.18	6.34	8.64	11.70	21.00	4.67	0.47	1.23

Os coeficientes de assimetria (*skewness*) mais elevados são apresentados pelas distribuições das concentrações dos elementos Ba (*skewness* = 2.80), Ti (*skewness* = 2.36) e Mn (*skewness* = 2.31) indicando um forte enviesamento à direita das suas distribuições.

Constata-se também que os coeficientes de variação (Cv) mais altos das concentrações medidas sucedem no caso dos elementos Cr (Cv=0.76) e Ni (Cv=0.59).

5. Resultados obtidos e discussão

Embora com base num número menor de amostras (n=16), a Tabela 5-3 mostra os estatísticos descritivos dos solos recolhidos em profundidade (nível B).

Como se pode observar, no caso da maior parte dos elementos estudados, não existe grande discrepância entre as concentrações dos elementos químicos presentes na superfície e as concentrações que caracterizam os solos em profundidade. Uma exceção é apresentada pelo Cr que regista, em profundidade, uma discrepância significativa entre valor médio da concentração registada nos solos superficiais (236.3 ppm) e o valor dos solos subjacentes (158.8 ppm) indicando uma acumulação visível deste metal à superfície.

Tabela 5-3. Estatísticos descritivos dos elementos químicos nos solos profundos (n=16)

Elemento	Média	Mínimo	1º Q	Mediana	3º Q	Máximo	σ	Cv	Skewness
Mg (%)	0.71	0.25	0.55	0.71	0.96	1.19	0.29	0.41	0.06
Al (%)	2.86	1.62	2.57	2.93	3.61	4.73	0.84	0.29	0.36
Si (%)	13.54	10.08	12.52	13.76	15.44	15.94	1.96	0.14	-0.37
P (%)	0.29	0.16	0.20	0.26	0.33	0.58	0.13	0.44	1.39
Cl (%)	0.09	0.07	0.08	0.09	0.10	0.13	0.02	0.19	1.00
K (%)	0.85	0.27	0.69	0.92	1.03	1.39	0.26	0.31	-0.21
Ca (%)	3.30	0.64	1.86	3.49	4.75	5.85	1.66	0.50	0.11
Ti (%)	1.89	0.96	1.27	1.66	2.24	5.67	1.13	0.60	2.75
V (ppm)	296.30	162.25	210.39	239.32	312.74	805.62	156.30	0.53	2.60
Cr (ppm)	158.80	21.14	80.36	145.15	243.96	402.53	111.45	0.70	0.70
Mn (%)	0.15	0.09	0.11	0.14	0.15	0.37	0.07	0.45	2.89
Fe (%)	8.21	5.56	6.06	7.44	8.65	20.88	3.67	0.45	3.05
Ni (ppm)	144.90	30.98	84.39	157.79	208.17	281.48	78.51	0.54	0.18
Cu (ppm)	51.81	4.49	45.41	50.57	62.76	95.97	21.18	0.41	-0.20
Zn (ppm)	92.47	70.83	84.29	90.25	97.99	144.16	18.50	0.20	1.51
Rb (ppm)	33.84	6.18	22.97	29.01	39.92	102.57	22.38	0.66	2.05
Sr (ppm)	543.33	168.78	246.54	574.88	834.72	1164.14	297.13	0.55	0.44
Zr (ppm)	343.51	192.87	248.88	314.04	418.63	651.59	140.73	0.41	1.32
Nb (ppm)	54.51	25.86	34.79	49.74	68.69	141.84	28.53	0.52	2.04
Ba (ppm)	660.03	260.75	481.02	662.61	819.22	1528.60	308.24	0.47	1.31
Pb (ppm)	6.77	3.90	5.35	6.13	8.94	12.47	2.42	0.36	1.09

Na Figura 5.34 apresenta-se uma comparação entre os coeficientes de variação das concentrações de cada elemento analisado, segundo os dois níveis amostrados. Nota-se que, de uma forma genérica, a dispersão das concentrações dos elementos tende a aumentar em profundidade, facto demonstrado pelos valores do coeficiente de variação mais elevados no nível B.

Contudo, o coeficiente de variação das concentrações superficiais dos elementos Mg, Cl, Cr, Ni e Pb assinala uma maior variação superficial comparativamente à profundidade. Este comportamento é contraditório com o comportamento dos restantes elementos.

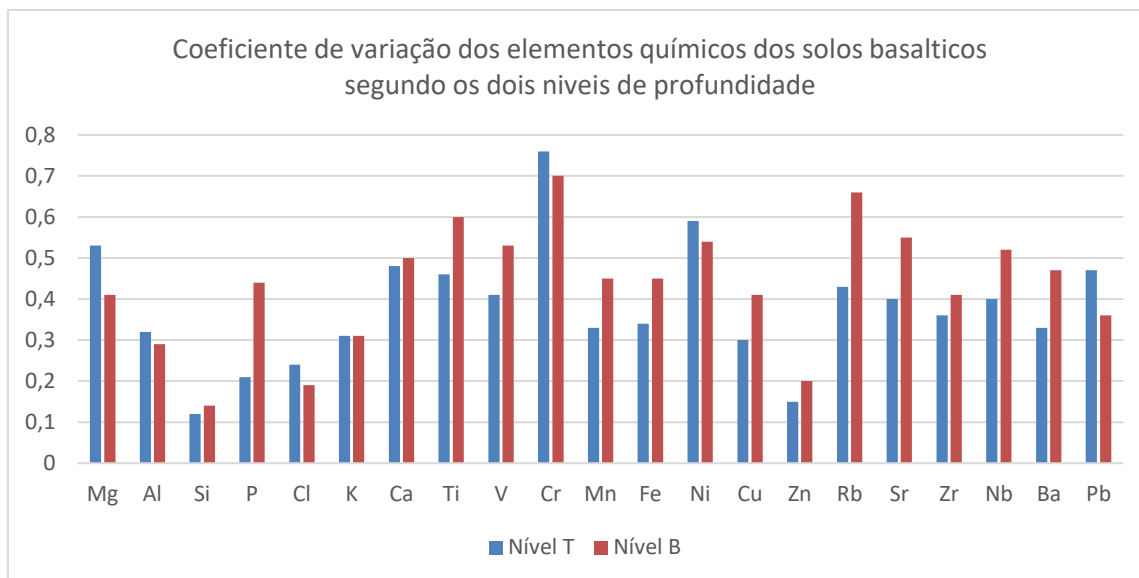


Figura 5.34 – Comparação entre os coeficientes de variação das concentrações dos elementos segundo os dois níveis amostrados

5.3.3 Comparação FRX-ICP

A espectrometria FRX é um dos métodos que nos últimos tempos ganha cada vez mais popularidade como técnica de varrimento em estudos ambientais por causa da sua rapidez e capacidade para a determinação de um grande número de elementos em amostras com preparação expedita. Apesar disso, métodos tradicionais como ICP-AES (*Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectrometry*) continuam a serem preferidos pelos baixos limites de deteção atingidos na análise de muitos elementos químicos. Este último método oferece resultados de concentrações com base na “concentração total extraível por ácido” dos metais. Em oposição à técnica ICP-AES, a espectrometria FRX não envolve processos de dissolução ou digestão ácida, por isso, reduz-se o potencial de erro causado pela dissolução incompleta da amostra a ser analisada (Rouillon & Taylor, 2016).

Para verificar as diferenças entre os resultados obtidos pelos dois métodos, as concentrações dos elementos V, Cr, Zn e Pb nos solos basálticos recolhidos foram igualmente determinadas, pelo método ICP-AES, por um laboratório externo.

O par de medições FRX/ICP-AES apresenta uma forte relação linear no caso do elemento V ($R^2=0.75$) (Figura 5.35). Apesar disso, verifica-se que as concentrações de V obtidas pela análise FRX apresentam-se muito superiores em comparação com as concentrações obtidas por ICP-AES, com as únicas exceções nas amostras 3T, 3B e 1B em que se verifica uma coincidência das concentrações medidas pelos dois métodos.

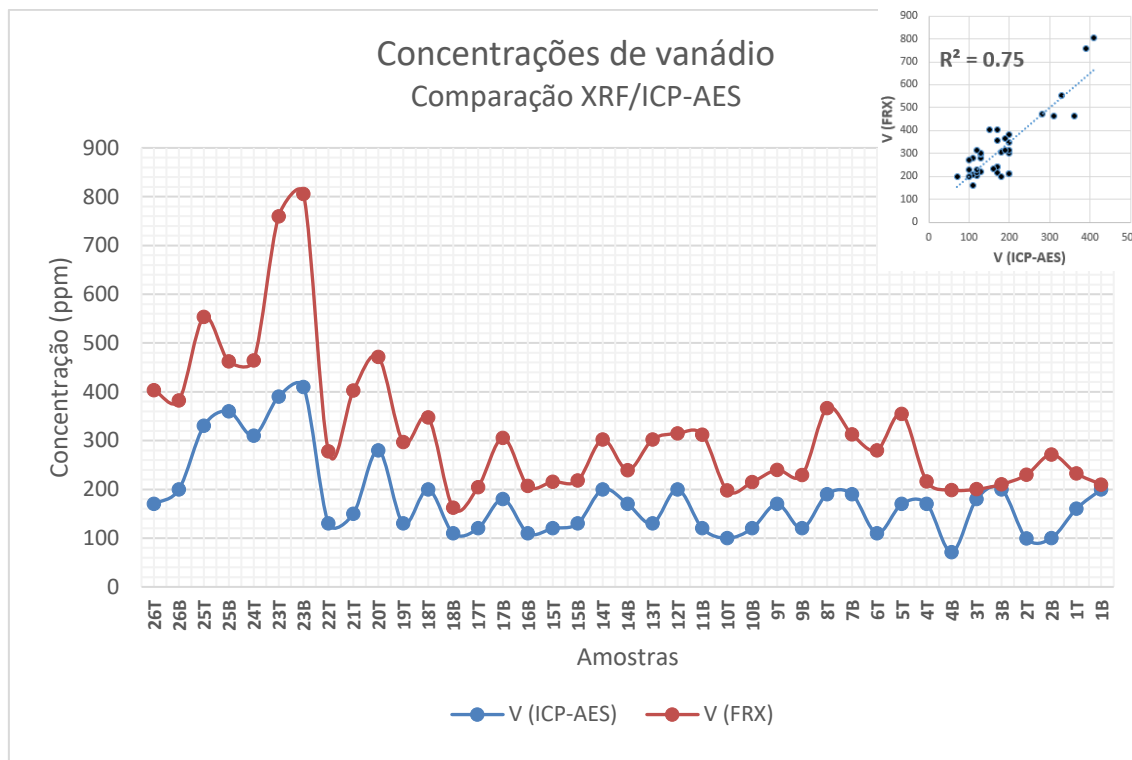


Figura 5.35 – Comparação entre concentrações de V obtidas por FRX e ICP-AES

A diferença registada entre os dois pares de medições deve-se, muito provavelmente, ao facto de que o método FRX consiste em uma análise total dos elementos presentes nas amostras enquanto que o método ICP-AES conta com uma análise por dissolução em ácido da amostra e uma leitura parcial dos elementos. Assim, a estrutura cristalina dos minerais não é destruída na totalidade impossibilitando a libertação na totalidade dos elementos químicos.

Ao comparar os valores de concentrações obtidos por ICP-AES e FRX para o elemento Zn (Figura 5.36) verifica-se uma ausência total de relação entre os dois pares de medições. A variação das curvas de concentração apresenta-se de forma errática impossibilitando uma conclusão quanto ao seu comportamento.

No caso destas medições foi obtido um coeficiente de correlação quase nulo ($R^2 = 0.02$), indicando uma ausência de correlação entre o par de medições em questão. Uma possível explicação poderá ter origem nas diferenças das calibrações dos equipamentos utilizados para quantificar o elemento Zn ou no tipo de preparação diferente das amostras.

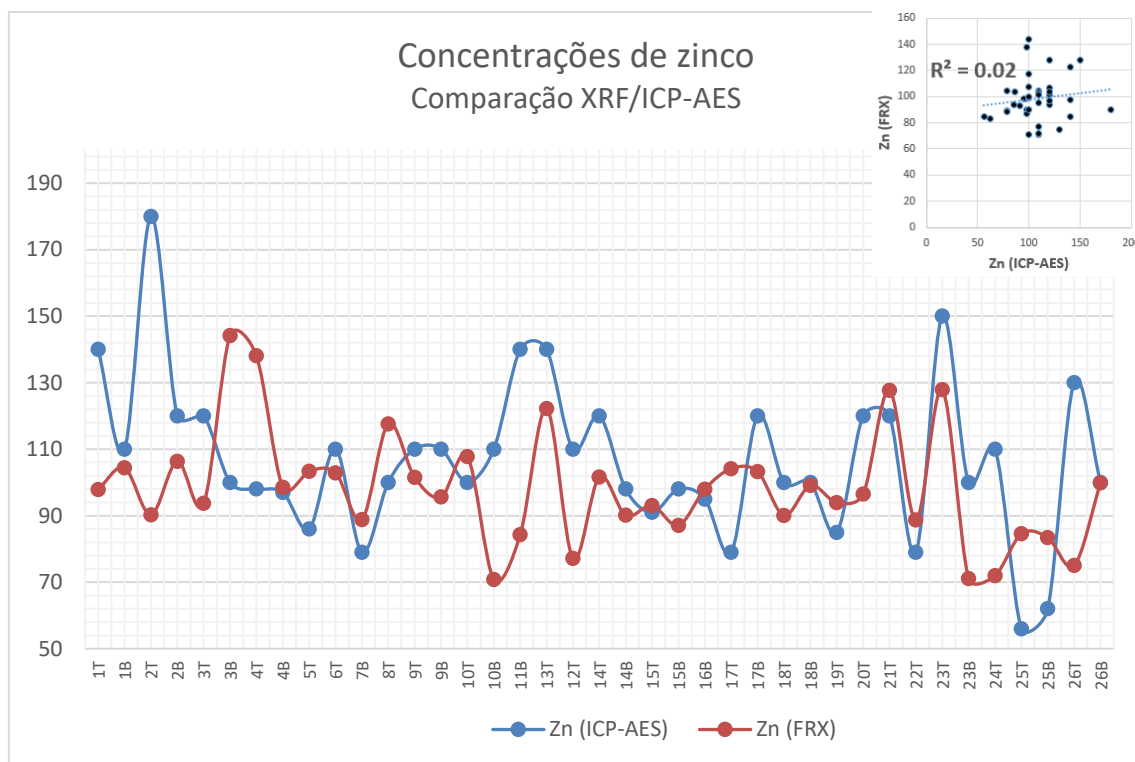


Figura 5.36 – Comparação entre concentrações de Zn obtidas por FRX e ICP-AES

No caso do elemento Cr (Figura 5.37) verifica-se um comportamento diferente em relação aos elementos anteriores. As curvas de concentração deste elemento obtidas por FRX e ICP-AES mostram claramente uma boa correlação. Contudo, a diferença entre as curvas não é constante: para as concentrações mais baixas de Cr medidas pelo ICP-AES verificam-se valores de FRX quase coincidentes (amostras 3B, 3T, 7B, 12T, 25T); para valores de concentração de Cr mais elevados, os resultados FRX acompanham a variação da curva de concentração do ICP-AES, mas apontam para quase o dobro da concentração medida pelo método tradicional (amostras 1T, 5T, 13T, 18T, 20T).

Entre os dois pares de medições verifica-se um coeficiente de correlação relativamente baixo ($R^2 = 0.39$). Este resultado está em concordância com as conclusões de Wu *et al.* (2012) que mostra também valores de concentração de Cr medidos por FRX muito superiores aos equivalentes medidos por ICP-AES. De igual modo, para o par de medições obtidas pelos dois métodos no caso do elemento Cr, os resultados destes autores apontam para um coeficiente de correlação semelhante ao obtido neste estudo ($R^2 = 0.4$).

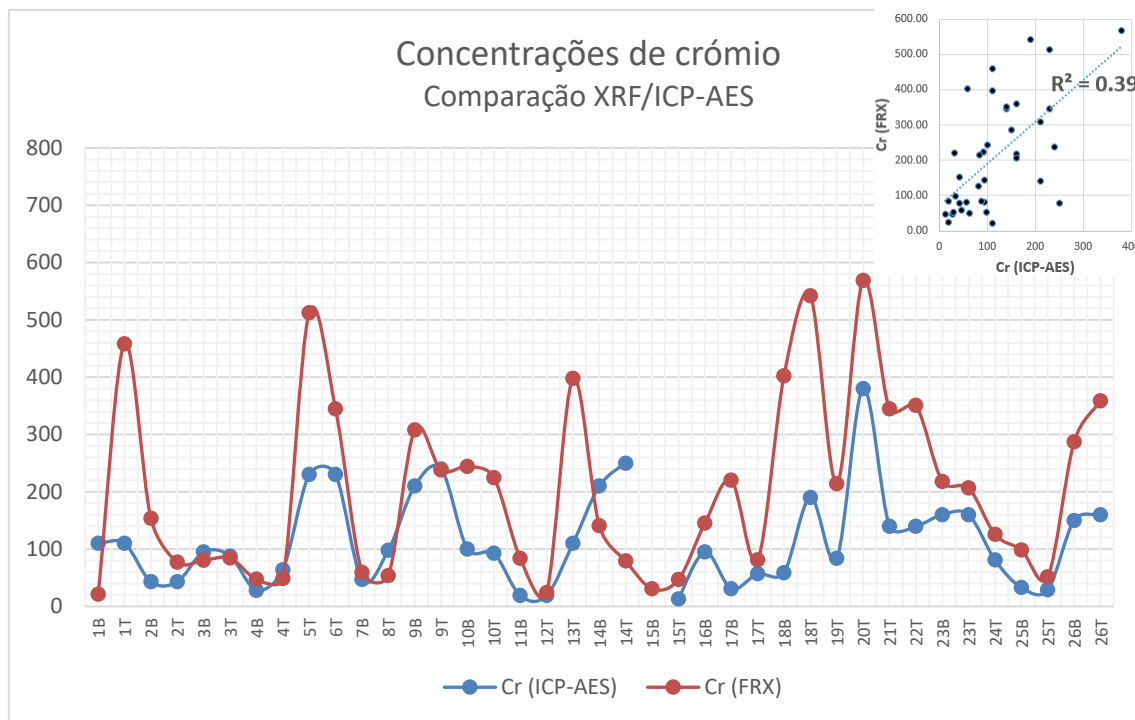


Figura 5.37 – Comparação entre concentrações de Cr obtidas por FRX e ICP-AES

Relativamente aos resultados das análises químicas do Pb (Figura 5.38), a tecnologia XRF atingiu limites de deteção mais baixos que ICP-AES. A concentração mais baixa de Pb detetada pelo método ICP-AES é referente à amostra 20T (10 ppm). O equipamento portátil FRX atingiu a concentração mais baixa de Pb na amostra 2B (3.9 ppm). Mesmo assim, nas amostras em que a presença deste elemento foi detetada pelos dois métodos, os valores de FRX apresentam-se, em média, cerca de 6 ppm superiores aos resultados de ICP-AES.

Embora com base num número escasso de casos de comparação (apenas 4 elementos químicos), é possível afirmar que existe uma relação de consistência entre os dois métodos. Em outros trabalhos que permitiram efetuar uma comparação, verificou-se uma elevada concordância entre os dois métodos, para quantificar o elemento Pb (Pyle *et al.*, 1996; Binstock *et al.*, 2009).

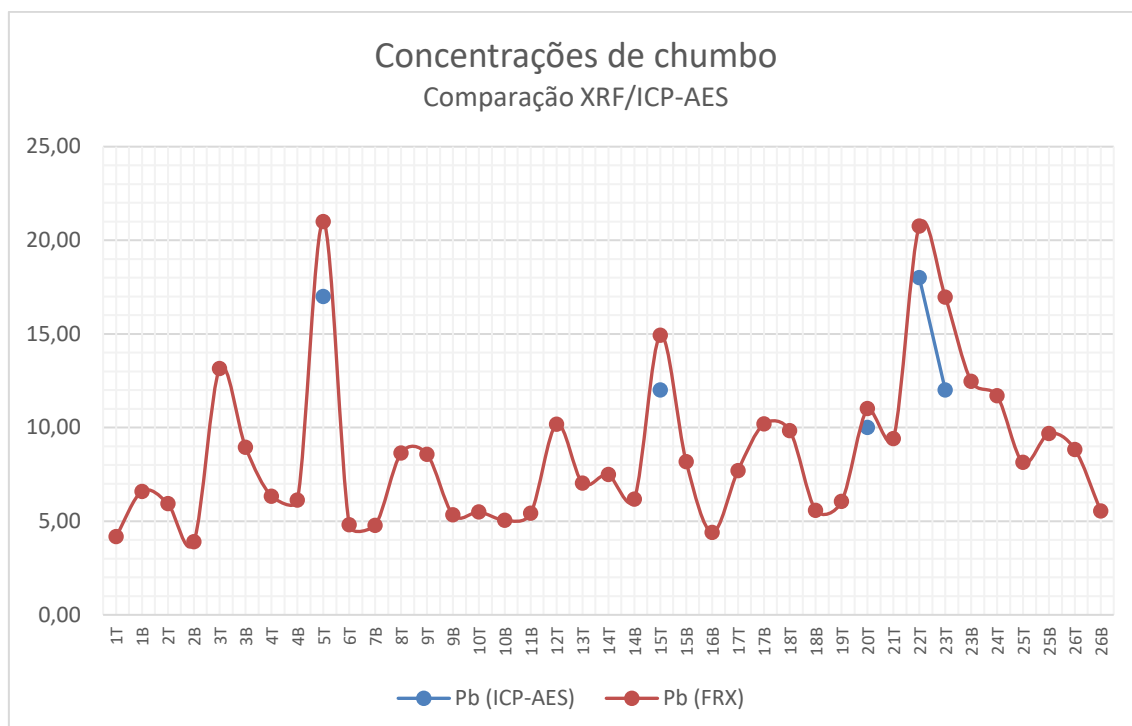


Figura 5.38 – Comparação entre concentrações de Pb obtidas por FRX e ICP-AES

5.3.4 Comparação entre a geoquímica dos dois níveis

Através da utilização de diagramas do tipo *boxplot* comparou-se os dois conjuntos de amostras que caracterizam as duas profundidades de amostragem, os níveis B e T.

Na Figura 5.39 encontram-se os resultados das concentrações obtidos para cada elemento químico, segundo os dois níveis amostrados. Através da inspeção destes diagramas pretende-se identificar as amostras cuja composição química origina valores anómalos de concentrações.

Verifica-se assim que as amostras recolhidas segundo os dois níveis da sondagem S23 (23T e 23B), apresentam concentrações máximas obtidas para os elementos Ti, V, Mn, Fe, Zn e Nb. As concentrações dos respetivos elementos são consideradas anómalas segundo as duas profundidades de amostragem. Adicionalmente, o solo recolhido na sondagem S25 acusa concentrações anómalas de Al nos solos superficiais (amostra 25T) e P em profundidade (amostra 25B).

5. Resultados obtidos e discussão

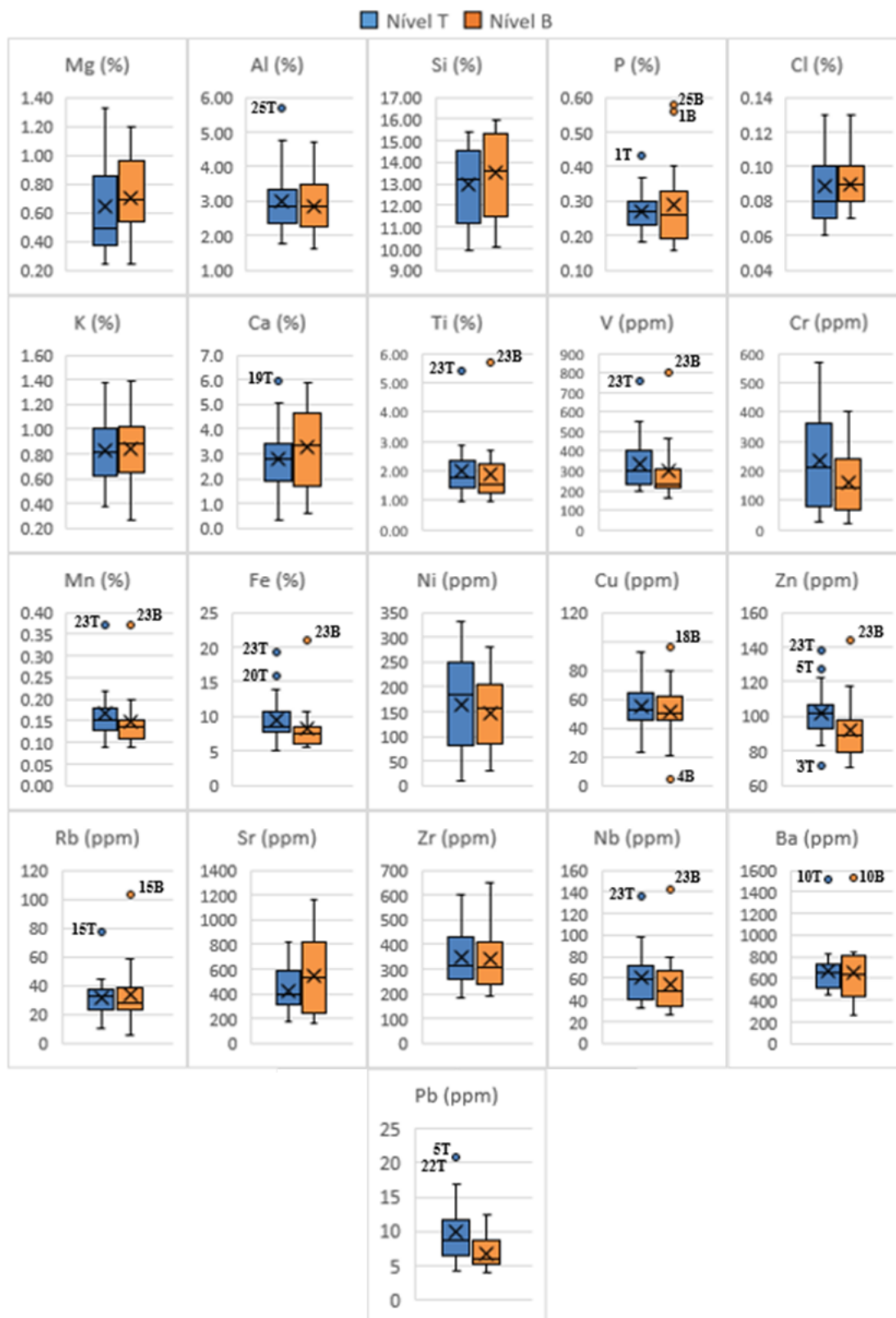


Figura 5.39 – Comparação entre as concentrações dos elementos químicos entre os dois níveis amostrados (níveis T e B) utilizando diagramas *Box&Whiskers Plot*

Com base nas concentrações anómalas dos elementos mencionados, identificadas nas sondagens S23 e S25, conclui-se que os solos formados na parte NE da área de estudo (Ramada) apresentam uma geoquímica que se manifesta diferente do resto do território investigado. Nesta zona verifica-se um enriquecimento nos metais Al, Ti, V, Mn, Fe, Zn e Nb. Como mencionado anteriormente, estas amostras apresentam grande quantidade de fração fina. Além disso, fazem parte das unidades de solos “Cb” (Barros Castanho-Avermelhados) indicando que o conteúdo argiloso/lodoso desempenha uma função importante na sua caracterização. De acordo com Hooda & Alloway (1998) os solos com maiores quantidades de argila apresentam maior capacidade para acumulação de metais pesados.

Na localização da sondagem S1, os níveis de P apresentam-se anómalos tanto no nível T (amostra 1T) como no nível B (amostra 1B).

A amostra 19T apresenta uma concentração anómala de Ca. Contudo, verificou-se, posteriormente, que a granulometria essencialmente basáltica desta amostra apresenta uma quantidade considerável de fragmentos calcários (brita) dispersos segundo todas as frações granulométricas e que, definitivamente, devem explicar a origem do elevado teor em Ca.

A amostra 20T apresenta uma concentração anómala elevada de Fe, facto comprovado pela cor essencialmente avermelhada da amostra.

No caso do elemento Cu, só a distribuição das concentrações medidas no nível B identifica valores anómalos. A amostra 18B apresenta-se como um valor anómalo elevado enquanto a amostra 4B constitui um valor anómalo que caracteriza o mínimo de concentração de cobre medido segundo o nível B.

A amostra 5T apresenta uma concentração anómala elevada de zinco enquanto na amostra 3T se encontra a concentração mais baixa desse elemento que foi medida na área de estudo.

Os solos amostrados segundo os dois níveis de profundidade na sondagem S15 indicam a presença de concentrações anómalas elevadas de Rb.

Na localização da sondagem S10, a concentração elevada de Ba, indicada como anómala, destaca-se fortemente das outras concentrações do mesmo elemento medidas no território, tanto no nível T como no nível B.

Embora o Pb apresente sobretudo valores baixos de concentração na área de investigação, destacam-se como valores anómalos elevados os solos característicos das amostras de solos superficiais 5T e 22T.

5.3.5 Correlações entre elementos químicos

Um dos métodos estatísticos mais utilizados para avaliar o grau de associação entre duas variáveis é a análise de correlação bivariada, onde a magnitude dos coeficientes de correlação é útil para determinar o comportamento e as relações de dependência entre os pares de elementos químicos do solo.

Ao analisar os resultados da secção anterior, verificam-se concentrações anómalas dos elementos Al, Ti, V, Mn, Fe, Zn e Nb. Por isso, escolheu-se avaliar a relação entre elementos com base no cálculo dos coeficientes de correlação de Spearman.

O coeficiente de Spearman (r) é uma medida não paramétrica de correlação e mais robusto porque não depende muito de valores anómalos (Almeida, 2018). Avalia com que magnitude a relação entre duas variáveis pode ser descrita com base numa função monótona. A Tabela 5-4 mostra os intervalos definidos para classificar o grau de correlação entre os elementos químicos.

Tabela 5-4. Coeficientes de correlação de Spearman (adaptado de Almeida, 2018)

Correlação	$ r $
Ausente	0,0 - 0,3
Fraca	0,31 - 0,5
Média	0,51 - 0,7
Elevada	0,71 - 0,9
Excelente	0,91 - 1,0

De modo a verificar as relações entre as concentrações dos diferentes elementos analisados nas amostras de solos basálticos recolhidos no nível T, produziu-se a matriz de correlação dos elementos analisados segundo este nível (Tabela 5-5).

Como se pode observar, existe uma excelente correlação positiva entre os elementos Ti e V. A forte relação entre estes dois elementos é conhecida também em outros trabalhos em que a presença do V e Ti nos solos basálticos é associada ao mineral titanomagnetite que se encontra na rocha mãe (basaltos). A sua presença em grandes quantidades destes elementos indica o carácter residual do solo (Nakamura & Sherman, 1961). Menciona-se também que, no caso destes dois elementos, foi obtida uma correlação média com a fração fina dos solos (FF).

Uma correlação positiva elevada verifica-se no caso dos pares Fe-Ti (0.83), Fe-V (0.87), F-Mn (0.71), Si-Mg (0.74), Sr-Ca (0.73), Zr-Ti (0.72), Nb-Zr (0.83) e Ni-Cr (0.84). Uma correlação elevada inversa é verificada para o par Cl-Al (-0.83).

Das correlações médias diretas é importante referir Cu-Ni (0.67) e Cu-Cr (0.67). Correlações médias inversas ocorrem para os seguintes pares: Fe-Ca (-0.60), Cl-Si (-0.64), e Pb-Mg (-0.54).

Tabela 5-5. Matriz de correlação dos elementos químicos no nível T do solo.

	Mg	Al	Si	P	Cl	K	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Rb	Sr	Zr	Nb	Ba	Pb	FF
Mg	1	0.12	0.74	-0.04	-0.34	-0.15	0.31	-0.45	-0.32	0.09	-0.25	-0.35	0.33	0.14	-0.15	-0.23	0.19	-0.50	-0.44	-0.02	-0.54	-0.57
Al		1	0.42	0.01	-0.83	-0.12	-0.35	0.35	0.44	0.01	0.20	0.45	0.04	0.19	0.20	0.14	-0.35	0.36	0.50	0.02	0.24	0.09
Si			1	-0.15	-0.64	0.06	0.09	-0.10	-0.13	0.08	-0.10	-0.14	0.17	-0.05	0.01	0.09	-0.15	-0.29	-0.15	-0.19	-0.17	-0.21
P				1	0.10	0.45	-0.03	-0.15	-0.01	-0.35	0.14	-0.04	-0.18	-0.28	0.04	0.32	0.33	0.22	0.17	0.07	-0.12	-0.13
Cl					1	-0.02	0.06	-0.05	-0.09	0.02	-0.08	-0.15	0.00	-0.06	-0.05	-0.11	0.19	-0.03	-0.21	0.04	-0.25	0.17
K						1	0.14	-0.08	-0.21	-0.24	0.12	-0.30	-0.09	-0.36	0.14	0.56	0.22	0.15	0.00	-0.04	0.18	-0.12
Ca							1	-0.47	-0.42	-0.11	-0.46	-0.60	0.07	-0.02	-0.33	-0.41	0.73	-0.53	-0.50	0.33	0.08	-0.63
Ti								1	0.92	0.25	0.63	0.83	0.09	0.32	0.30	0.22	-0.38	0.72	0.68	0.14	0.46	0.60
V									1	0.24	0.55	0.87	0.14	0.48	0.21	0.09	-0.26	0.69	0.63	0.25	0.38	0.55
Cr										1	0.35	0.33	0.84	0.67	-0.01	-0.24	-0.27	-0.21	0.05	0.09	0.07	0.11
Mn											1	0.71	0.24	0.23	0.56	0.32	-0.26	0.61	0.66	0.17	0.33	0.35
Fe												1	0.11	0.43	0.31	0.08	-0.44	0.62	0.65	0.19	0.31	0.60
Ni													1	0.67	-0.11	-0.30	-0.01	-0.27	-0.09	0.17	-0.14	-0.16
Cu														1	0.04	-0.25	-0.17	-0.03	0.07	0.07	0.03	0.01
Zn															1	0.62	-0.31	0.53	0.59	-0.02	0.21	0.16
Rb																1	-0.28	0.45	0.42	-0.33	0.24	0.24
Sr																	1	-0.20	-0.32	0.68	0.04	-0.60
Zr																		1	0.83	0.13	0.48	0.44
Nb																			1	0.05	0.56	0.51
Ba																				1	0.24	-0.31
Pb																					1	0.23
FF																						1

Como esperado, existe uma forte relação direta entre os elementos Cr e Ni. Tal não se verifica entre estes elementos e a fração fina dos solos.

Contudo, Costa (2010) afirma que a presença da esmectite, um mineral argiloso do grupo da montmorilonite, é característica nos solos basálticos do CVL e que este mineral argiloso determina a fixação dos elementos Cr, Ni e V.

Correlações médias positivas com a fração fina também se verificam no caso do Nb (0.51) e Fe (0.60). O mesmo grau de correlação com a fração fina, embora inverso, verifica-se para os elementos Sr (-0.60), Ca (-0.63) e Mg (-0.57).

Para verificar a diferença entre as correlações dos elementos segundo as duas profundidades investigadas, calculou-se também a matriz de correlação entre os elementos químicos presentes nos solos recolhidos em profundidade (nível B) (Tabela 5-6).

5. Resultados obtidos e discussão

Tabela 5-6. Matriz de correlações das concentrações dos elementos químicos no nível B (n=16)

	Mg	Al	Si	P	Cl	K	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Rb	Sr	Zr	Nb	Ba	Pb	FF
Mg	1	-0.01	0.60	-0.35	-0.48	-0.18	0.25	-0.46	-0.48	0.08	-0.20	-0.61	0.36	0.00	-0.30	-0.11	0.22	-0.33	-0.60	0.08	-0.65	-0.14
Al		1	0.57	0.27	-0.64	0.12	-0.53	0.28	0.15	-0.25	-0.04	0.31	-0.47	-0.10	-0.18	0.27	-0.20	0.33	0.28	-0.08	0.26	0.51
Si			1	-0.10	-0.92	-0.11	-0.31	-0.07	-0.35	-0.16	-0.33	-0.22	-0.25	-0.42	-0.30	0.29	-0.33	-0.14	-0.19	-0.39	-0.31	0.27
P				1	0.16	0.31	0.15	0.07	0.15	-0.55	-0.21	0.15	-0.40	-0.15	-0.24	0.15	0.37	0.54	0.66	0.18	0.71	0.29
Cl					1	0.09	0.29	0.02	0.32	0.25	0.31	0.13	0.40	0.39	0.37	-0.24	0.36	0.06	0.18	0.43	0.28	-0.43
K						1	-0.04	-0.06	-0.11	-0.37	-0.15	-0.31	-0.27	-0.13	-0.43	0.40	0.14	0.29	0.14	-0.22	0.38	-0.09
Ca							1	-0.5	-0.28	-0.20	-0.36	-0.30	0.21	0.11	-0.47	-0.48	0.70	-0.27	-0.36	0.35	-0.13	-0.03
Ti								1	0.87	0.10	0.60	0.75	-0.26	-0.06	0.30	0.24	-0.46	0.49	0.61	-0.21	0.18	0.28
V									1	0.11	0.65	0.71	-0.04	0.16	0.34	-0.06	-0.14	0.41	0.57	0.20	0.21	0.08
Cr										1	0.47	0.15	0.72	0.40	0.68	-0.29	-0.11	-0.34	-0.30	0.22	-0.19	-0.19
Mn											1	0.41	0.39	0.46	0.58	-0.05	0.00	0.36	0.28	0.29	-0.06	-0.17
Fe												1	-0.19	0.25	0.43	-0.08	-0.23	0.28	0.48	0.05	0.26	0.53
Ni													1	0.59	0.50	-0.48	0.39	-0.44	-0.47	0.49	-0.28	-0.35
Cu														1	0.5	-0.30	0.42	0.01	-0.08	0.63	0.00	-0.19
Zn															1	-0.14	-0.26	-0.03	0.20	0.20	0.08	-0.14
Rb																1	-0.54	0.58	0.49	-0.61	0.32	0.11
Sr																	1	-0.05	-0.22	0.75	0.01	-0.17
Zr																		1	0.85	-0.06	0.54	0.25
Nb																			1	-0.08	0.70	0.27
Ba																				1	-0.02	-0.34
Pb																					1	0.41
FF																						1

Em profundidade existe um aumento da correlação entre os elementos Zn-Cr. Este par de elementos passa de uma correlação ausente na superfície para uma correlação média (0.68) em profundidade. Pelo contrário, a correlação média verificada nos solos superficiais entre o par Zn-Rb (0.62) torna-se ausente no nível B. O mesmo acontece com o par Zr-Ti que passa de uma correlação elevada (0.72) na parte superficial do solo para uma correlação fraca (0.41) em profundidade.

Comparativamente aos solos superficiais verifica-se uma perda da correlação, tornando-se ausente, entre a fração fina e os elementos Mg, Ti, V, Zr e Nb.

5.3.6 Fator de enriquecimento da superfície

Normalmente, no caso dos solos em que se verificam contaminações com metais pesados, as concentrações mais altas encontram-se na parte superficial dos mesmos. No entanto, tendo em conta a afinidade dos metais pesados com as partículas de menor dimensão dos solos (argilas) a acumulação dos metais pesados na superfície pode derivar tanto de processos naturais como das atividades antropogénicas (Józefowska *et al.*, 2016).

Entre os dois níveis de profundidades investigados, os solos do nível T apresentam mais suscetibilidade de contaminação devido à sua proximidade com a superfície que está em contacto com as ações antropogénicas e atmosfera poluente. Apesar disso, como verificado, os solos basálticos apresentam quantidades significativas de fração granulométrica fina (silte, argila).

Tendo em conta a afinidade que os metais pesados apresentam com as partículas de menor dimensão devido à elevada superfície específica que apresentam (em particular, as argilas), o enriquecimento destes na parte superficial do solo pode ser igualmente causado por um aumento da quantidade de fração fina.

Para estudar a acumulação dos elementos químicos na superfície definiu-se, para os solos superficiais, um índice de enriquecimento dos elementos químicos e um índice de acumulação da fração fina. Estes índices foram calculados para o caso das sondagens que permitiram a recolha de solos tanto no nível T como no nível B.

O índice de enriquecimento de um elemento químico nos solos do nível T foi calculado com base na expressão:

$$IC_{sup} = \frac{C_{topo}}{C_{base}}$$

em que:

$IC_{superfície}$: índice de enriquecimento da concentração de um elemento na superfície;

C_{topo} : concentração de um elemento no solo de superfície (nível T);

C_{base} : concentração de um elemento nos solos em profundidade (nível B).

Do mesmo modo, o índice de acumulação de fração fina nos solos superficiais é dado pela expressão:

$$IFF_{sup} = \frac{QFF_{topo}}{QFF_{base}}$$

em que:

$IFF_{superfície}$: índice de acumulação da fração fina na superfície;

QFF_{topo} : Quantidade de fração fina nos solos de superfície (nível T);

QFF_{base} : Quantidade de fração fina nos solos de profundidade (nível B).

Um valor superior a 1 destes índices indicam um enriquecimento superficial do elemento químico considerado ou uma acumulação superficial de fração fina, consoante o caso. Pelo contrário, um valor inferior a 1 indica um empobrecimento da superfície no elemento considerado ou quantidade de fração fina. A Tabela 5-7 apresenta, para cada elemento e para cada sondagem, os índices

5. Resultados obtidos e discussão

obtidos para o enriquecimento superficial de cada elemento (IC_{sup}) e o índice de acumulação superficial da fração fina (FF_{sup}).

Tabela 5-7. Índices de enriquecimento dos elementos e da fração fina (FF).

Elemento	Sondagem												
	S1	S2	S3	S4	S9	S10	S14	S15	S17	S18	S23	S25	S26
	IC_{sup}												
Mg	0.74	0.64	0.80	0.85	0.89	1.30	0.25	1.21	1.27	0.53	1.42	1.63	0.60
Al	0.66	0.86	0.76	1.04	1.04	1.04	0.79	1.10	1.72	1.03	1.32	1.20	0.68
Si	0.84	0.91	0.87	0.82	0.85	1.01	0.75	1.00	1.49	0.91	1.16	1.00	0.81
P	0.77	1.10	0.73	0.96	1.45	1.17	0.68	1.30	0.79	1.23	1.05	0.47	0.91
Cl	1.57	1.27	0.94	0.95	1.05	1.02	1.31	1.07	0.65	1.24	0.74	0.86	1.33
K	0.70	1.37	0.95	1.63	0.63	1.12	1.23	0.99	1.00	0.97	1.08	0.42	1.16
Ca	0.45	0.63	1.06	1.04	1.60	1.30	0.50	0.98	0.41	0.54	1.26	0.22	1.01
Ti	0.99	0.75	0.93	0.96	0.70	0.87	1.41	1.05	0.81	2.34	0.96	0.88	1.13
V	1.11	0.85	0.95	1.09	1.05	0.92	1.26	0.99	0.67	2.14	0.94	1.20	1.06
Cr	21.68	0.50	1.05	1.03	0.77	0.92	0.56	1.53	0.37	1.35	0.95	0.53	1.25
Mn	1.45	0.99	1.00	1.95	0.74	0.88	1.51	1.43	0.94	1.69	0.98	0.91	1.11
Fe	1.33	1.02	0.92	1.12	1.29	0.93	1.53	1.28	0.82	1.46	0.92	1.28	1.12
Ni	3.10	0.29	0.99	1.60	0.66	0.99	0.51	1.26	0.26	0.94	1.19	0.30	1.03
Cu	1.19	0.69	1.13	4.74	0.87	1.05	1.09	1.16	0.74	0.59	0.89	1.35	1.01
Zn	1.33	0.99	1.01	1.44	0.87	1.06	1.32	1.45	1.13	0.86	0.96	1.18	1.07
Rb	1.16	1.75	1.03	0.67	0.64	0.94	1.22	0.75	1.49	1.49	1.12	1.36	1.05
Sr	0.34	0.83	0.90	1.71	1.36	1.21	0.69	2.14	0.37	0.58	1.09	0.31	0.84
Zr	0.47	1.01	1.00	0.95	1.18	0.95	1.13	1.16	0.91	1.47	0.93	0.90	1.03
Nb	0.80	1.15	0.95	0.96	1.36	1.07	1.11	1.13	0.91	1.80	0.96	1.23	1.03
Ba	0.63	1.10	0.88	2.23	1.63	0.99	1.07	1.80	0.58	1.00	1.16	0.60	0.81
Pb	0.63	1.52	1.47	1.03	1.60	1.09	1.21	1.83	0.76	1.76	1.36	0.84	1.59
	IFF_{sup}												
FF	0.71	0.99	0.94	0.79	1.39	0.78	1.30	1.60	0.60	1.95	0.95	1.42	1.38

Segundo uma análise desta tabela verifica-se que os índices calculados apresentam grande variação verificando-se tanto situações de enriquecimento como de empobrecimento, para cada elemento considerado.

No entanto, destaca-se o enriquecimento de Cr nos solos superficiais da sondagem S1. Neste local, a amostra colhida no nível T apresenta uma concentração de crómio (458,42 ppm) pelo menos 21 vezes superior à concentração do solo recolhido em profundidade (21.14 ppm), na mesma sondagem. Pela comparação das curvas granulométricas pensa-se que a origem da alta concentração de Cr no nível T encontra-se relacionada com o facto de que os solos superficiais apresentam mais quantidade de fenoclastos basálticos (40% do peso da amostra) que os solos subjacentes (14% do peso da amostra), disponibilizando, por dissolução da matriz, uma maior quantidade de crómio para os solos em questão.

Tendo por base os resultados apresentados na tabela anterior, calculou-se a matriz de correlação dos índices calculados (Tabela 5-8).

Tabela 5-8. Matriz de correlações entre os fatores de enriquecimento dos elementos químicos e a fração fina do solo (FF)

	Mg	Al	Si	P	Cl	K	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Rb	Sr	Zr	Nb	Ba	Pb	FF
Mg	1	0.79	0.75	0.05	-0.77	-0.33	0.15	-0.54	-0.44	-0.28	-0.66	-0.52	-0.01	0.24	0.07	-0.24	0.16	-0.53	-0.11	-0.07	-0.31	-0.19
Al		1	0.78	0.22	-0.81	-0.10	-0.01	-0.38	-0.36	-0.46	-0.45	-0.39	-0.27	-0.09	-0.01	-0.01	0.16	-0.20	0.13	0.13	-0.10	0.03
Si			1	0.23	-0.69	-0.23	-0.02	-0.42	-0.60	-0.30	-0.56	-0.59	-0.27	-0.29	-0.22	0.23	-0.03	-0.32	-0.01	-0.18	-0.10	-0.13
P				1	0.09	0.06	0.58	-0.15	-0.25	0.21	-0.14	0.04	0.15	-0.47	-0.38	-0.36	0.64	0.59	0.46	0.62	0.67	0.32
Cl					1	0.17	-0.12	0.48	0.44	0.45	0.47	0.67	0.25	-0.03	0.13	0.07	-0.10	0.38	0.16	0.07	0.26	0.23
K						1	0.16	0.15	-0.23	-0.18	0.37	-0.22	0.05	-0.10	0.16	0.04	0.32	0.12	-0.16	0.38	0.01	-0.26
Ca							1	-0.25	-0.34	0.16	-0.27	-0.28	0.34	-0.12	-0.41	-0.73	0.82	0.34	0.05	0.58	0.43	-0.03
Ti								1	0.67	0.65	0.79	0.52	0.45	0.17	0.26	0.07	-0.10	0.29	0.00	0.05	0.22	0.35
V									1	0.40	0.57	0.86	0.21	0.33	0.18	0.02	-0.30	0.23	0.34	0.01	0.04	0.51
Cr										1	0.55	0.33	0.84	0.30	0.19	-0.37	0.24	0.19	-0.16	0.16	0.30	0.18
Mn											1	0.44	0.46	0.25	0.39	0.08	-0.01	0.22	-0.14	0.25	0.08	0.10
Fe												1	0.11	0.15	0.16	0.01	-0.19	0.43	0.50	0.17	0.21	0.55
Ni													1	0.53	0.37	-0.59	0.45	-0.11	-0.40	0.34	0.02	-0.12
Cu														1	0.79	-0.45	0.12	-0.43	-0.33	0.03	-0.43	-0.15
Zn															1	-0.20	0.04	-0.35	-0.39	-0.01	-0.41	-0.21
Rb																1	-0.82	-0.20	0.08	-0.53	-0.22	0.00
Sr																	1	0.42	0.07	0.81	0.50	0.09
Zr																		1	0.66	0.53	0.89	0.69
Nb																			1	0.33	0.62	0.85
Ba																				1	0.53	0.30
Pb																					1	0.75
FF																						1

Pela análise da tabela, conclui-se que a variação da quantidade de fração fina (FF) na superfície apresenta uma correlação elevada direta com a variação das concentrações dos elementos Pb e Nb. Tal facto demonstra que a concentração destes elementos nos solos superficiais é proporcional à quantidade de matéria fina do solo conferindo um carácter imóvel aos mesmos. A mobilidade reduzida destes elementos é bem conhecida na literatura. No caso do Pb, a sua mobilidade é limitada principalmente pela sua capacidade de ser adsorvido pela argila, matéria orgânica e óxidos de Fe e Mn. Já o elemento Nb mostra geralmente uma mobilidade muito reduzida devido à alta estabilidade e solubilidade muito baixa do óxido Nb_2O_5 .

Indícios de mobilidade reduzida apresentam também os elementos V, Fe e Zr. As variações das concentrações destes elementos apresentam apenas uma correlação média com a variação da quantidade de fração fina nos solos de superfície.

5.3.7 Influência química da fração grosseira

Esta etapa do estudo visa determinar as diferenças que existem entre as concentrações dos metais pesados presentes na fração fina (< 0.063 mm) e na fração total dos solos basálticos (< 2mm). Para efetuar esta comparação, selecionaram-se os solos recolhidos no nível B que não

5. Resultados obtidos e discussão

apresentaram evidências físicas de influência antrópica (fragmentos de plásticos, brita, vidros, etc.).

Na Tabela 5-9 apresentam-se as concentrações obtidas para os metais pesados Pb, Zn, Cu, Ni, Cr, V e Ba, para cada tipo de amostra.

Tabela 5-9. Concentrações de metais pesados(ppm) nas amostras de fração fina (amostras “B”) e nas amostras de fração total do solo (amostras “Bt”)

Fração granulométrica fina (<0.063 mm)								Fração granulométrica total (<2mm)							
Amostra	Pb	Zn	Cu	Ni	Cr	V	Ba	Amostra	Pb	Zn	Cu	Ni	Cr	V	Ba
2B	3.90	84.55	40.54	86.03	153.52	271.42	426.27	2Bt	1.10	73.85	36.10	88.31	107.26	207.26	348.52
3B	8.94	71.09	45.38	83.38	80.36	210.39	630.03	3Bt	7.00	88.86	45.80	65.73	76.83	231.65	760.79
4B	6.13	88.71	4.45	30.98	47.35	198.64	260.75	4Bt	6.75	69.21	13.42	51.31	51.24	208.43	292.74
7B	4.77	93.93	79.91	179.37	59.42	312.74	847.46	7Bt	5.37	77.27	58.84	199.49	120.01	308.79	867.44
9B	5.35	103.25	49.92	281.48	307.86	229.08	481.02	9Bt	4.65	105.30	37.60	249.28	319.84	255.43	785.15
10B	5.06	97.99	50.57	255.86	243.96	214.81	1528.60	10Bt	7.06	96.88	52.28	280.74	319.98	289.66	1095.14
11B	5.42	87.08	45.63	84.39	83.74	312.16	336.59	11Bt	7.60	86.92	34.06	94.27	75.64	313.56	415.53
16B	4.40	70.83	55.03	165.00	145.15	206.79	586.56	16Bt	6.54	93.17	65.10	256.97	444.23	265.60	683.18
17B	10.19	95.60	56.00	208.17	220.13	305.62	815.18	17Bt	7.92	104.02	48.39	104.22	54.17	334.76	863.96
23B	12.47	144.16	67.73	157.79	218.24	805.62	513.91	23Bt	11.42	123.49	58.90	181.97	226.51	721.48	679.91
25B	9.68	90.25	47.88	73.28	98.52	462.16	800.27	25Bt	10.54	124.51	61.44	94.39	94.28	514.01	875.81
26B	5.54	97.89	61.36	154.45	287.41	382.14	842.50	26Bt	6.86	133.53	63.64	182.62	278.28	369.90	1221.81

A diferença entre as concentrações dos metais pesados medidas nos dois tipos de amostras é expressa, na Tabela 5-10, na forma de variação percentual, tendo como base as concentrações dos elementos químicos nas amostras de fração fina.

Tabela 5-10. Variação percentual entre as concentrações dos metais pesados medidas nas amostras de fração fina e de fração inferior a 2 mm.

Variação	Pb	Zn	Cu	Ni	Cr	V	Ba
2B→2Bt	-72%	-13%	-11%	3%	-30%	-24%	-18%
3B→3Bt	-22%	25%	1%	-21%	-4%	10%	21%
4B→4Bt	10%	-22%	202%	66%	8%	5%	12%
7B→7Bt	13%	-18%	-26%	11%	102%	-1%	2%
9B→9Bt	-13%	2%	-25%	-11%	4%	12%	63%
10B→10Bt	40%	-1%	3%	10%	31%	35%	-28%
11B→11Bt	40%	0%	-25%	12%	-10%	0%	23%
16B→16Bt	49%	32%	18%	56%	206%	28%	16%
17B→17Bt	-22%	9%	-14%	-50%	-75%	10%	6%
23B→23Bt	-8%	-14%	-13%	15%	4%	-10%	32%
25B→25Bt	9%	38%	28%	29%	-4%	11%	9%
26B→26Bt	24%	36%	4%	18%	-3%	-3%	45%

Os resultados da tabela anterior mostram que as concentrações de Cu e Cr das amostras de fração fina podem marcar uma subida na ordem de 200% quando a fração mais grosseira é considerada na análise. Tendo em conta também as variações das concentrações dos outros elementos (Pb, Zn,

Ni, V e Ba) verifica-se que a fração grosseira pode tanto enriquecer como diluir a concentração dos respetivos elementos, nas amostras.

As variações das concentrações dos metais pesados não se apresentam segundo uma regra bem definida. Os aumentos e decréscimos das concentrações mostram um comportamento errático e não é possível, para qualquer dos elementos, estabelecer um valor médio de variação. Pensa-se que as concentrações dos elementos químicos nestas amostras estão a ser fortemente influenciadas pelos diferentes graus de alteração dos seus constituintes granulométricos. Tendo em conta a grande variabilidade textural dos solos, é de entender que cada amostra de solo apresente uma constituição química única.

5.3.8 Mapas geoquímicos dos solos superficiais

Tendo por base as concentrações dos elementos obtidas pela análise FRX dos solos basálticos superficiais (nível T), procedeu-se ao mapeamento das mesmas segundo a extensão da área de investigação (Figura 5.40 a Figura 5.60). O objetivo desta etapa consiste na determinação das zonas em que estes elementos se encontram segundo concentrações mais elevadas e identificar possíveis anomalias geoquímicas. Para tal utilizou-se o método de interpolação IDW (*Inverse Distance Weighting* – Inverso do quadrado das distâncias) com recurso ao *software* ArcMap.

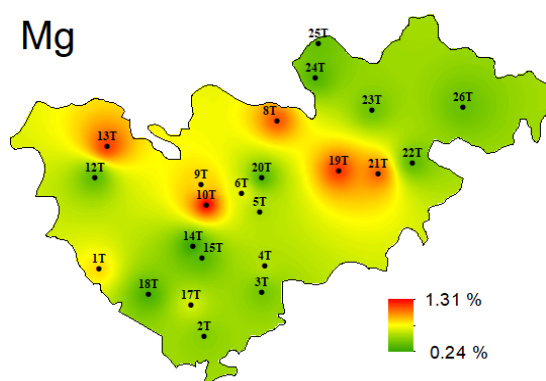


Figura 5.40 – Distribuição das concentrações de Mg na área de investigação

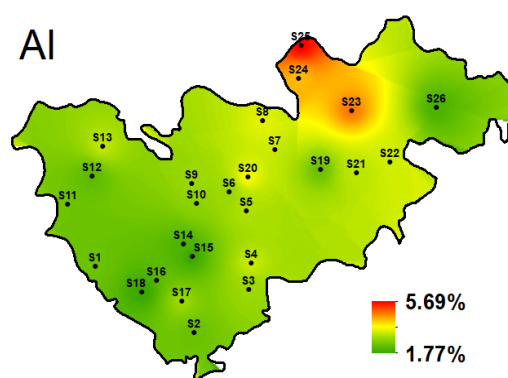


Figura 5.41 – Distribuição das concentrações de Al na área de investigação

5. Resultados obtidos e discussão

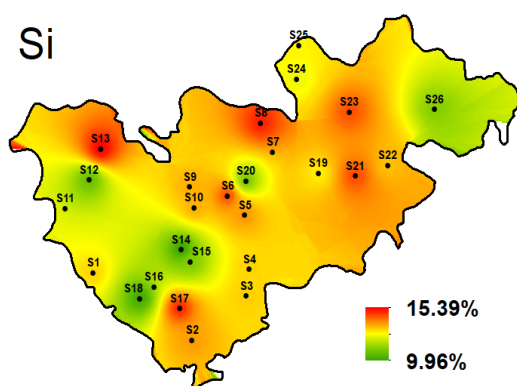


Figura 5.42 – Distribuição das concentrações de Si na área de investigação

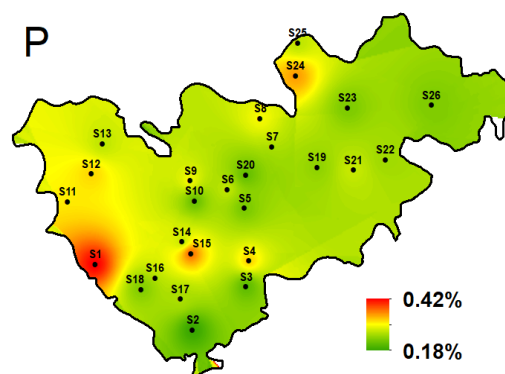


Figura 5.43 – Distribuição das concentrações de P na área de investigação

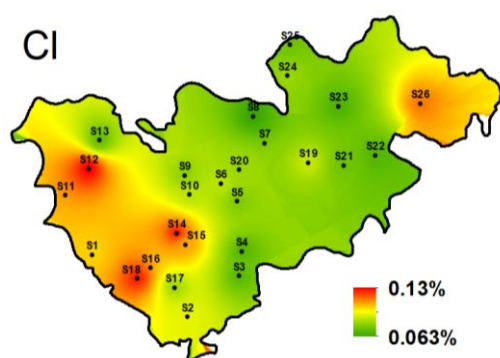


Figura 5.44 – Distribuição das concentrações de Cl na área de investigação

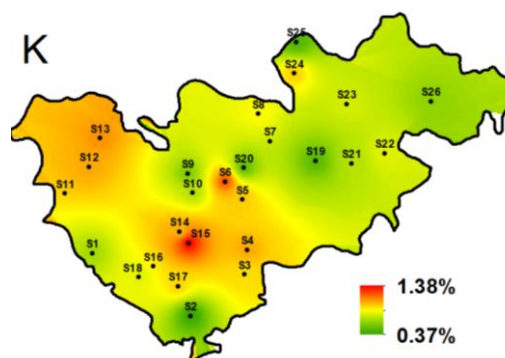


Figura 5.45 – Distribuição das concentrações de K na área de investigação

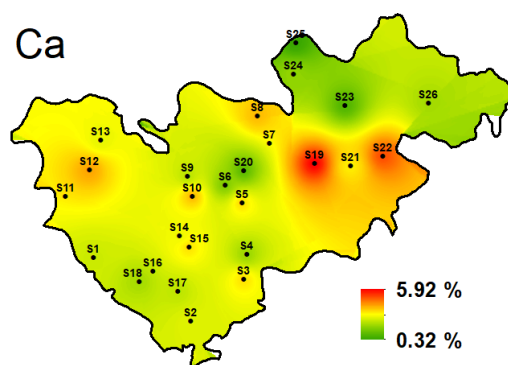


Figura 5.46 – Distribuição das concentrações de Ca na área de investigação

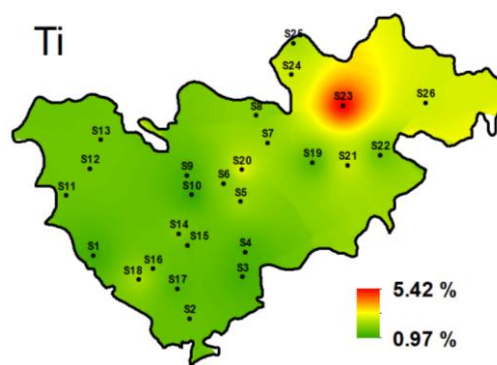


Figura 5.47 – Distribuição das concentrações de Ti na área de investigação

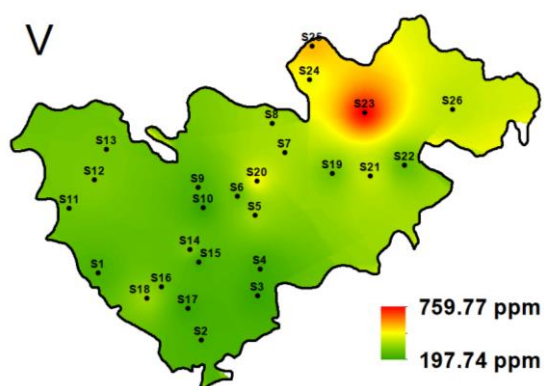


Figura 5.48 – Distribuição das concentrações de V na área de investigação

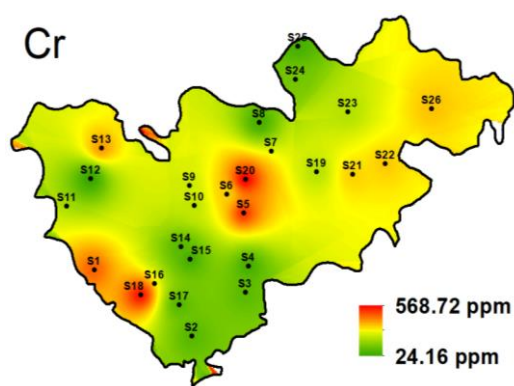


Figura 5.49 – Distribuição das concentrações de Cr na área de investigação

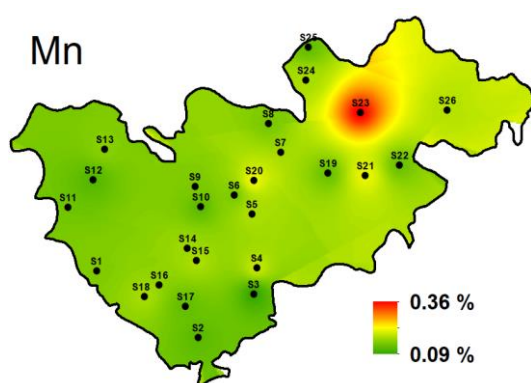


Figura 5.50 – Distribuição das concentrações de Mn na área de investigação

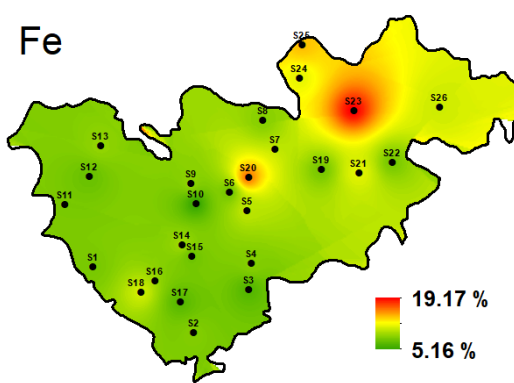


Figura 5.51 – Distribuição das concentrações de Fe na área de investigação

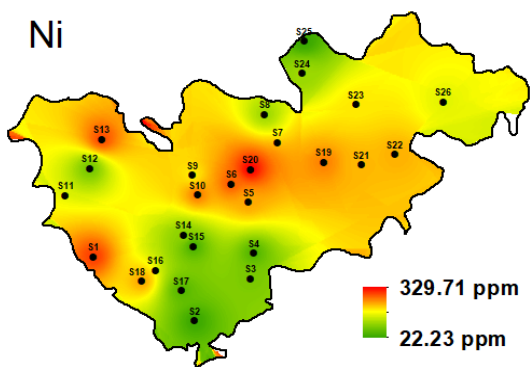


Figura 5.52 – Distribuição das concentrações de Ni na área de investigação

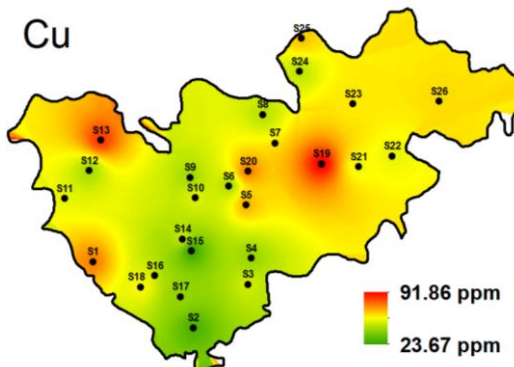


Figura 5.53 – Distribuição das concentrações de Cu na área de investigação

5. Resultados obtidos e discussão

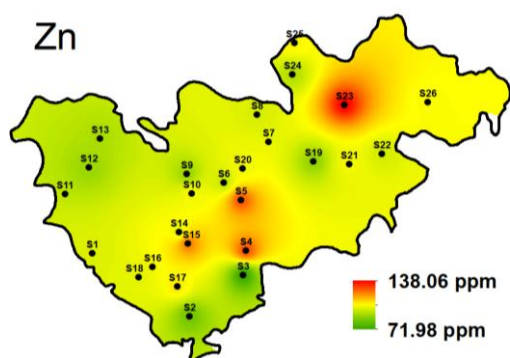


Figura 5.54 – Distribuição das concentrações de Zn na área de investigação

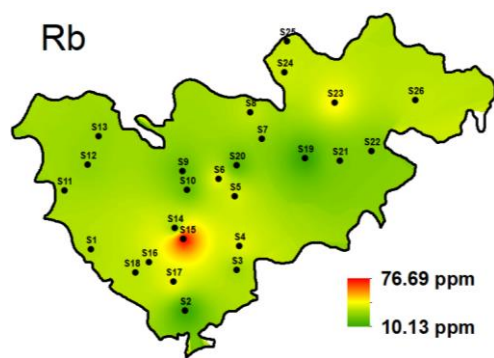


Figura 5.55 – Distribuição das concentrações de Rb na área de investigação

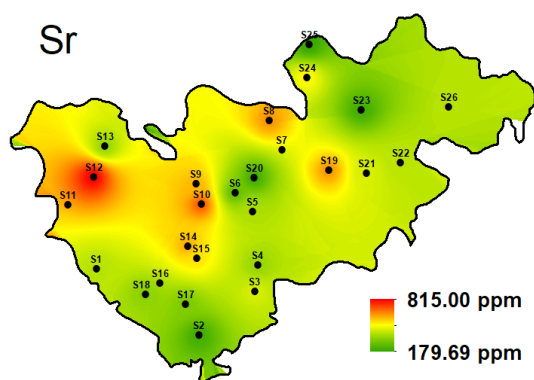


Figura 5.56 – Distribuição das concentrações de Sr na área de investigação

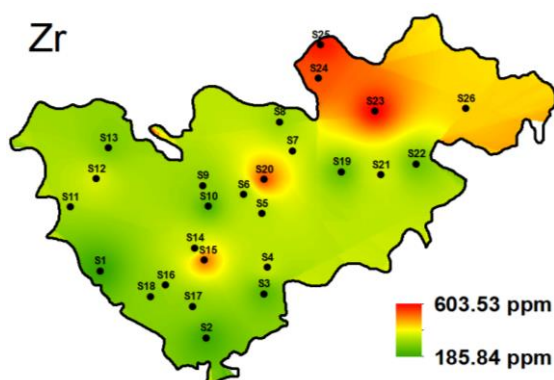


Figura 5.57 – Distribuição das concentrações de Zr na área de investigação

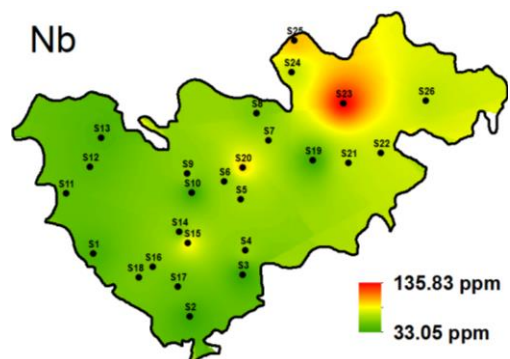


Figura 5.58 – Distribuição das concentrações de Nb na área de investigação

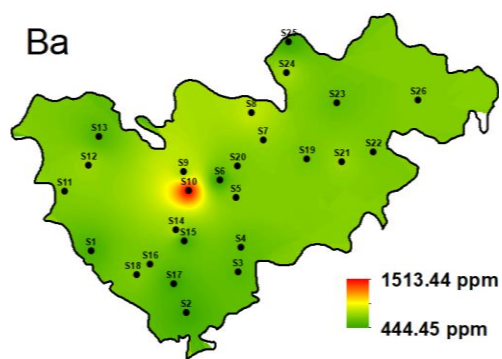


Figura 5.59 – Distribuição das concentrações de Ba na área de investigação

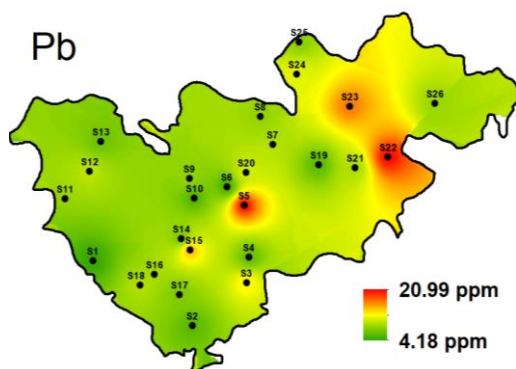


Figura 5.60 – Distribuição das concentrações de Pb na área de investigação

Ao observar os mapas produzidos conclui-se que na parte NE da área de estudo, os solos apresentam as concentrações mais elevadas de Al, Ti, V, Mn, Fe, Zr, Zn e Nb. A mesma zona é marcada especialmente por baixas concentrações de Mg e Ca. As concentrações reduzidas de Ca marcam sobretudo as unidades pedológicas “Cb” com características “não calcárias” (Cb: Barros Castanho-Avermelhados, Não Calcários, de basaltos ou doleritos ou outras rochas eruptivas ou cristalofílicas básicas).

Os elementos P, K, Sr e Cl apresentam concentrações mais elevadas na zona da área de estudo que se encontra sob o domínio dos níveis piroclásticos. Pelo contrário, esta zona é marcada por uma deficiência nas concentrações do elemento Si.

A parte central e W da zona de estudo marcam concentrações elevadas de Cr. Quanto aos elementos Ni e Cu não se consegue inferir uma distribuição preferencial das concentrações pois estes elementos apresentam igualmente concentrações altas e baixas em várias zonas da área de estudo.

O elemento Ba mostra sobretudo uma distribuição uniforme na área de estudo. Apesar disso, este elemento marca uma concentração anómala num único ponto, localizado na parte central da área de investigação (sondagem S10). O mesmo acontece com o elemento Rb que acusa um valor elevado apenas na sondagem S15.

As concentrações mais elevadas de Pb marcam a parte central da zona de estudo apresentando também uma preferência para a zona E.

5.4 Geoquímica dos afloramentos

Ao longo da campanha de amostragem, foram recolhidas amostras de afloramentos de basaltos, cinzas vulcânicas e brechas piroclásticas nas imediações dos solos amostrados nas sondagens. .

5. Resultados obtidos e discussão

Estas amostras foram submetidas, tal como as amostras de solos, à análise por FRX. Os resultados destas análises encontram-se representados na Tabela 5-11.

Pela observação dos resultados, verifica-se que as cinzas vulcânicas apresentam uma concentração muito elevada de Ba, comparativamente aos basaltos. As brechas vulcânicas apresentam uma concentração elevada de Ca. Comparativamente aos basaltos e cinzas vulcânicas, os outros elementos analisados mostram concentrações mais baixas. Exceção ao caso são os elementos K, Rb e Pb, que se enquadram na gama de valores obtidos no caso dos outros materiais analisados.

Tabela 5-11 – Concentrações dos elementos químicos nas amostras de afloramentos.

	Referência das amostras e tipo de material							
	11F	18F	19F	1F	21F	25F	15F	8F
	basalto	basalto	basalto	basalto	basalto	basalto	Cinzas vulcânicas endurecidas	Brechas vulcânicas
K (%)	0.73	1.01	0.51	1.19	1.03	1.32	0.84	0.70
Ca (%)	8.09	7.02	7.43	7.21	6.7	6.92	8.12	15.8
Ti (%)	1.49	1.39	1.83	1.64	1.44	2.17	1.58	1.24
V (ppm)	291.88	261.39	326.9	301.47	251.31	385.53	336.58	163.63
Cr (ppm)	503.73	400.01	382.66	414.61	324.87	87.83	322.51	50.16
Mn (ppm)	1357.01	1337.35	1486.51	1771.07	1353.47	1534.73	1022.53	693.43
Fe (%)	8.28	8.29	8.25	8.74	8.11	9.15	8.61	5.29
Ni (ppm)	237.82	253.69	285.83	250.88	236.56	145.03	212.84	89.59
Cu (ppm)	70.12	64.06	70.78	56.1	61.6	51.13	53.79	17.72
Zn (ppm)	104.65	101.25	103.42	98.68	96.28	99.83	100.35	66.18
Rb (ppm)	23.29	29.2	12.34	35.99	26.38	59.98	35.96	27.02
Sr (ppm)	1064	1016.23	684.18	771.02	961.03	1163.38	871.87	192.9
Zr (ppm)	288.42	232.03	267.69	253.96	217.52	335.36	273.22	184.36
Ba (ppm)	948.59	869.42	697.81	805.38	744.34	978.09	1707.48	431.09
Pb (ppm)	5.72	5.81	5.83	4.4	6.02	7.4	6.49	5.24

Relativamente aos basaltos analisados, destaca-se composição química da amostra 25F, recolhida nas proximidades da sondagem S25, pois esta amostra apresenta as concentrações mais altas obtidas no caso dos elementos de K, Ti, V, Fe, Rb, Zr, Ba e Pb. Pelo contrário, este tipo de basalto aponta concentrações inferiores de Ca, Cr, Ni e Cu.

Alguns dos elementos químicos mencionados na Tabela 5-11 também foram abordados no estudo de Palácios (1985) (apresentadas no Anexo I). Pretende-se aproveitar este facto para efetuar uma comparação entre os resultados obtidos no laboratório sobre as amostras de afloramentos

basálticos (1F, 11F, 18F, 19F, 21F, 25F) e os resultados obtidos pela autora Teresa Palácios (*op.cit.*). Na Figura 5.61 é efetuada essa comparação com base na média dos dois conjuntos de resultados. Apresenta-se também, para cada elemento, o intervalo dos valores de concentração máximo e mínimo obtido em cada caso, para cada elemento apresentado.

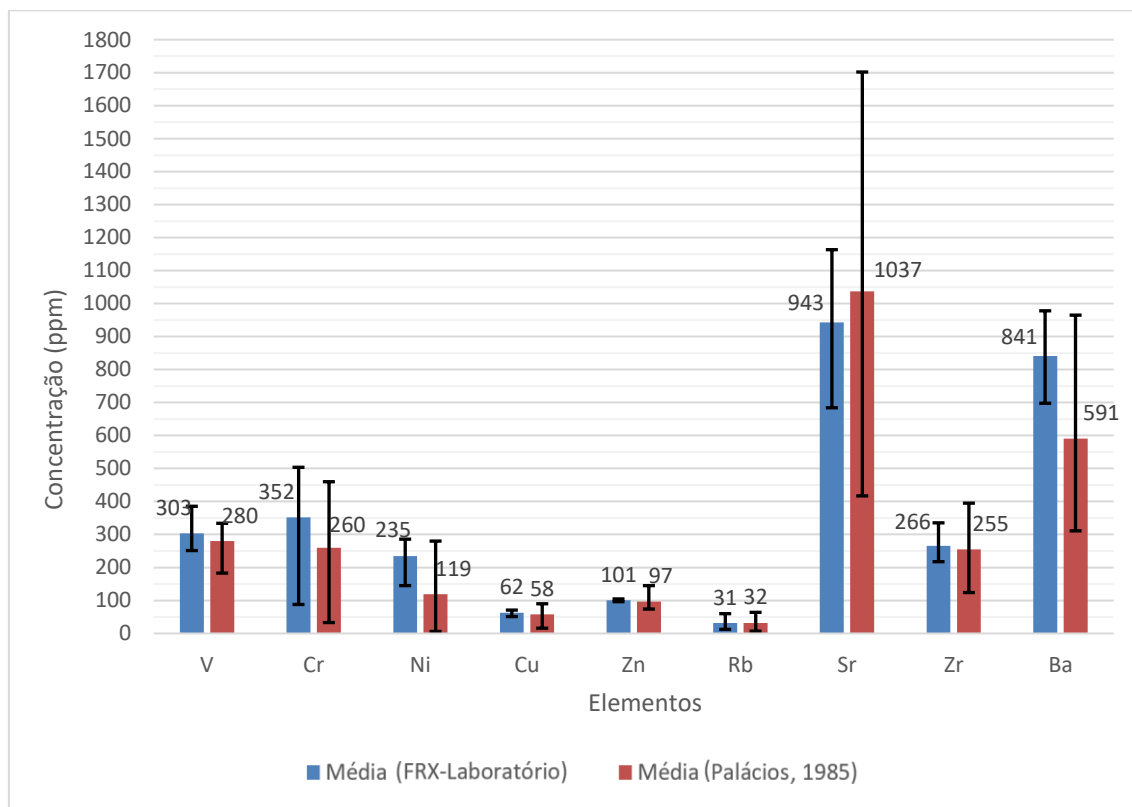


Figura 5.61 – Comparação das concentrações médias de elementos obtidas no laboratório (n = 6) com valores de concentrações médias dos basaltos determinadas por Palácios (1985) (n=28).

Pela observação do gráfico anterior, verifica-se que os resultados obtidos no laboratório relativamente à análise FRX sobre amostras de afloramentos basálticos do CVL encontram-se, em média, em conformidade com os resultados de Palácios (1985). A média dos resultados é quase coincidente no caso dos elementos Cu, Zn, Rb e Zr e bastante próxima para o caso dos elementos V e Sr. Quanto aos elementos Cr, Ni, e Ba, os valores médios de concentração obtidos apresentam-se significativamente mais altos no caso da análise por FRX.

5.5 Análise multivariada dos metais pesados em solos e rochas

A Análise por Componentes Principais (ACP) é um método estatístico através de qual um conjunto de variáveis correlacionadas ou possivelmente correlacionadas é transformado em conjunto menor de variáveis não correlacionadas que se designam por “componentes principais”,

5. Resultados obtidos e discussão

fatores ou eixos. Isto torna-se possível através de combinações lineares entre as variáveis originais de modo que o máximo de variância seja extraída pelas componentes principais. A primeira componente captura o máximo de variância dos dados; as componentes sucessivas explicam o máximo da variância remanescente. Assim, a dimensão dos dados iniciais pode ser resumida sem perder quantidades significativas de informação quando as variáveis originais apresentam uma forte correlação.

O objetivo da aplicação da ACP neste estudo consiste em condensar a informação relativamente às semelhanças entre os elementos químicos de maneira a efetuar uma comparação sobre o seu comportamento nos solos basálticos e nos basaltos.

Numa primeira fase, realizou-se uma ACP sobre as amostras de solos basálticos superficiais (nível T). Tendo em conta o número escasso de amostras que caracterizam este nível, (23 amostras), selecionou-se como variáveis ativas apenas os elementos que apresentaram correlações significativas nos solos basálticos (Al, Ti, V, Zn, Ni, Cu, Nb, Zr, Fe, Cr). Por causa das elevadas concentrações verificadas na área de estudo e pelo potencial de toxicidade que apresenta, incluiu-se também o elemento Ba.

Os valores próprios, a percentagem de explicação da variância por cada eixo e a percentagem cumulativa de explicação da variância nos primeiros 4 eixos (aqueles com valor próprio maior, ou muito próximo de 1) encontram-se na Tabela 5-12. De mencionar o facto de os primeiros 3 eixos explicarem perto de 80% da variância total.

Tabela 5-12. Resumo da informação sobre os eixos fatoriais, valores próprios e percentagem de explicação resultante da ACP sobre o caso dos solos basálticos

Eixos	Valor próprio	% Variância	% Variância acumulada
1	5.23	47.58	47.58
2	2.52	22.95	70.53
3	1.01	9.23	79.77
4	0.91	8.27	88.05

Na Tabela 5-13 apresenta-se a contribuição de cada variável(elementos) para cada um dos eixos fatoriais definidos.

Tabela 5-13. Contribuição dos elementos para os eixos fatoriais (solos basálticos superficiais)

Elemento	CP1	CP2	CP3	CP4
Al	0.70	-0.14	0.08	0.50
Ti	0.92	0.05	-0.02	-0.04
V	0.95	0.06	0.02	0.19
Cr	0.16	0.89	0.04	-0.30
Fe	0.95	0.12	0.08	0.02
Ni	0.07	0.95	-0.11	-0.06
Cu	0.23	0.79	0.21	0.29
Zn	0.59	-0.11	-0.38	-0.53
Zr	0.86	-0.29	-0.05	0.00
Nb	0.94	-0.16	-0.07	-0.16
Ba	-0.18	0.20	-0.89	0.36

Observa-se por estes valores que o primeiro eixo explica em conjunto os elementos Al, Ti, V, Fe, Zn, Zr, e Nb com uma percentagem de explicação de 47.58% da variância. Já o segundo eixo explica em conjunto os elementos Cr, Ni e Cu com uma percentagem de explicação de 22.95% da variância. O elemento Ba é explicado pelo terceiro eixo, em oposição às restantes variáveis. A projeção no plano fatorial CP1/CP2 das contribuições de cada elemento químico e das amostras dos solos superficiais encontra-se representada na

Figura 5.62.

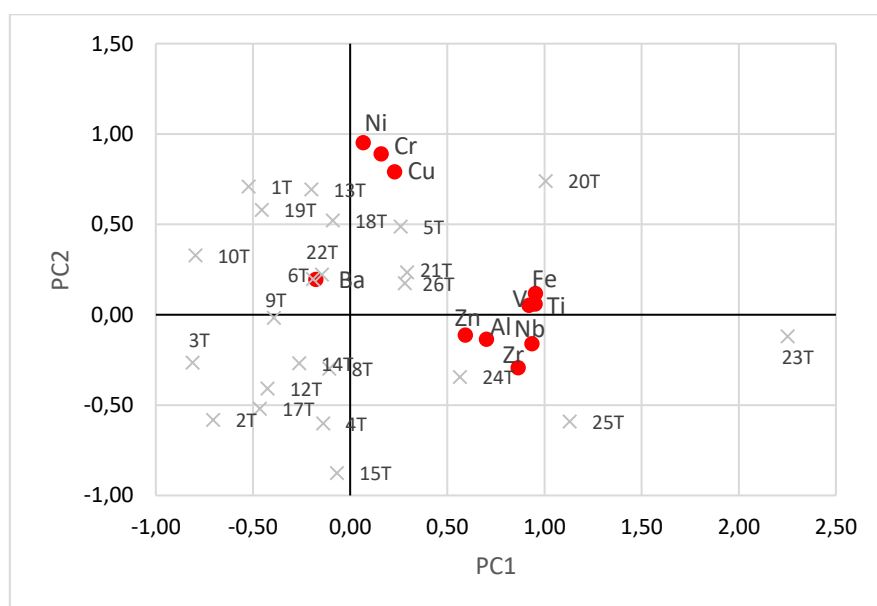


Figura 5.62 – Projeção das 11 variáveis avaliadas nos solos basálticos e das respectivas 23 amostras, no plano fatorial CP1/CP2

5. Resultados obtidos e discussão

Pela análise da figura anterior conclui-se que existem dois grupos principais de elementos, em conformidade com o observado pelos valores da Tabela 5-13. O primeiro conjunto, formado pelos elementos Fe, Ti, V, Nb, Zr, Al e Zn, caracteriza melhor as amostras 21T, 23T, 24T, 25T e 26T. Estas amostras representam os solos recolhidos na zona E da área de investigação, na região da Ramada. O segundo grupo, formado pelos elementos Ni, Cr e Cu, define, maioritariamente, as amostras 1T, 5T, 13T, 18T e 19T. A amostra 20T é caracterizada, de igual modo, pelos dois grupos de elementos mencionados.

Aplicou-se também a ACP sobre os resultados das medições químicas de basaltos do CVL, integrados no estudo de Palácios (1985). Esta análise conta com resultados de análise química sobre 28 amostras de basaltos. Para efeitos comparativos, escolheu-se como variáveis ativas os mesmos elementos químicos estudados na análise multivariada anterior, com exceção do elemento Cr (este foi excluído da análise por não ser representativo, pois no trabalho desta autora foi medido em apenas 11 amostras de basaltos). Refere-se ainda que no trabalho em questão os elementos Al e Ti são apresentados na forma de óxidos (Al_2O e TiO_2).

A Tabela 5-14 resume a informação referente aos valores próprios, percentagem de explicação da variância por cada eixo e a percentagem cumulativa de explicação da variância nos primeiros 4 eixos. O primeiro eixo explica 49.7% da variância enquanto o segundo eixo apresenta uma percentagem de explicação de 19.3%. Conjuntamente, explicam quase 70% da variância total.

Tabela 5-14 – Resumo da informação sobre os eixos fatoriais, valores próprios e percentagem de explicação resultante da ACP sobre o caso dos basaltos

Eixo	Valor Próprio	% Variância	% variância acumulada
1	5.0	49.7	49.7
2	1.9	19.3	69.0
3	1.3	12.6	81.6
4	0.5	5.4	87.0

Relativamente às contribuições dos elementos para os eixos fatoriais definidos pela ACP sobre a geoquímica dos basaltos, estas apresentam-se na Tabela 5-15.

Tabela 5-15 – Contribuição dos elementos para os eixos fatoriais (basaltos)

Elemento	CP1	CP2	CP3	CP 4
TiO ₂	0.83	-0.06	-0.45	-0.01
Al ₂ O	0.29	0.90	-0.02	0.07
Fe ₂ O	0.62	-0.49	0.43	0.12
V	0.32	-0.25	-0.88	0.04
Ni	-0.70	-0.54	-0.04	-0.20
Cu	-0.61	-0.57	-0.09	0.42
Zn	0.74	-0.31	0.26	-0.08
Zr	0.93	-0.24	0.06	-0.12
Nb	0.92	-0.18	0.01	-0.20
Ba	0.77	0.09	0.08	0.49

Verifica-se que a maior parte dos elementos considerados são explicados pelo primeiro eixo em que contribuições significativas positivas verificam-se da parte dos elementos Zn, Zr, Nb e Ba e dos óxidos TiO₂ e Fe₂O, em oposição aos elementos Ni e Cu. No segundo eixo, estes últimos dois elementos continuam com uma contribuição negativa em oposição ao Al. O terceiro eixo explica apenas o V, em oposição às restantes variáveis. Comparativamente aos conjuntos de elementos definidos no plano fatorial CP1/CP2 da ACP nos solos basálticos, no caso dos basaltos verifica-se uma perda de correlação do V e do Al com os elementos Ti, Nb, Zr, Zn e Fe. Pelo contrário, existe um aumento da correlação entre este último grupo e o elemento Ba.

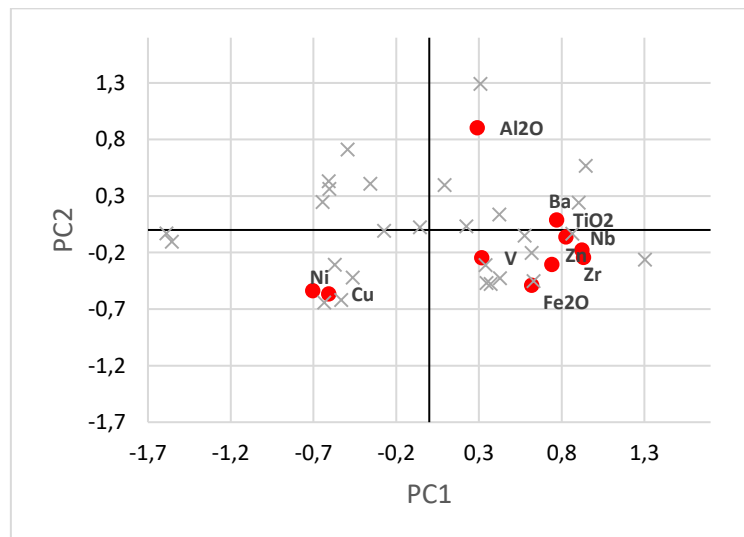


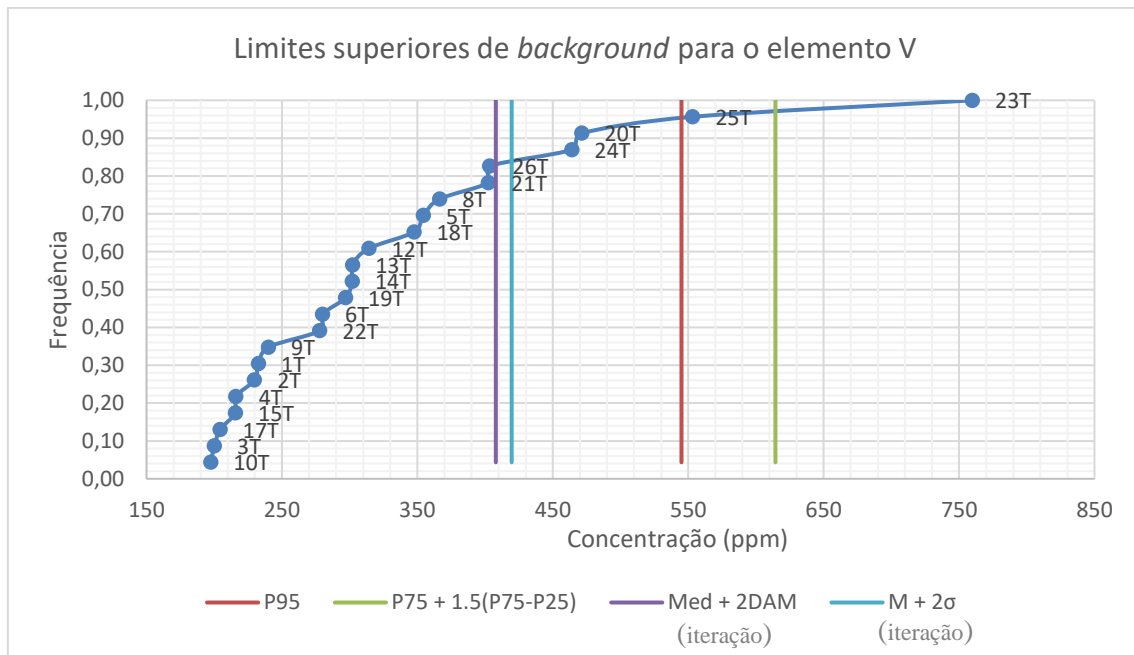
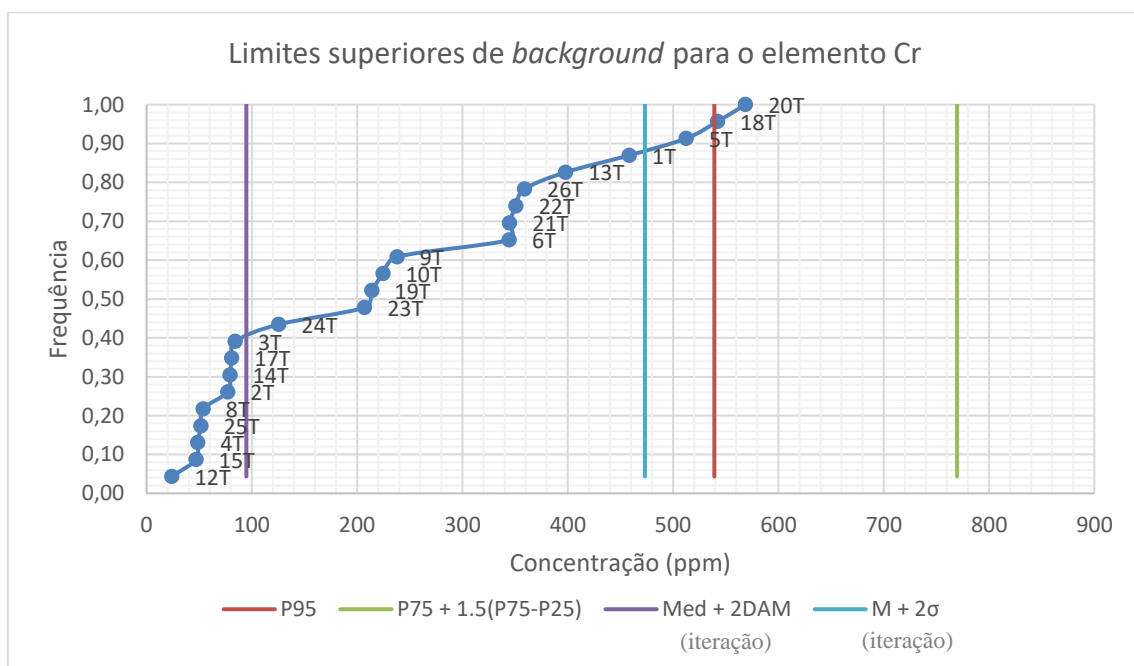
Figura 5.63 – Projeção das 10 variáveis avaliadas nos basaltos e das respectivas 28 amostras, no plano fatorial CP1/CP2

5.6 Determinação do background geoquímico dos solos basálticos do CVL

O *background* geoquímico desta região foi calculado para os elementos inorgânicos cuja presença nos solos acima de determinadas concentrações é considerada tóxica pelas Normas de Ontário. Desta forma, se alguns teores presentes naturalmente nos solos, constituindo o *background* geoquímico desses solos, se encontrarem acima dos níveis de referência, será possível concluir que tais teores não se devem a actividade antrópica e, portanto, não devem ser considerados contaminação. Assim, tendo em conta os metais pesados abrangidos no estudo, seleccionaram-se os elementos V, Cr, Ba, Ni, Zn, Cu e Pb.

Na aplicação dos métodos indiretos apresentados por Matschullat *et al.* (2000) verificou-se que as técnicas gráficas não são aplicáveis ao conjunto reduzido de amostras disponível. A projecção das concentrações segundo curvas de frequência acumulada em eixos logarítmicos é inconclusiva pois seria necessário um maior número de amostras para obter uma boa representatividade e, consequentemente, identificar variações que acusem fontes poluidoras. O mesmo sucede com técnicas como a análise modal ou cálculo da função de distribuição normal. O “teste dos valores anómalos 4σ ” gerou intervalos que não eliminaram nenhum dos valores das medições. Para inferir conclusões quanto aos valores anómalos presentes na distribuição das concentrações dos elementos, estas técnicas necessitam de conjuntos maiores de amostras do que o conjunto disponível para a avaliação do *background* geoquímico na área do estudo. Contudo, a projecção gráfica das concentrações de um elemento na forma de curva de frequência acumulada em eixos normais pode oferecer informação numa escala compreensível. Pelo facto de o *background* calculado pelo método britânico e finlandês depender de parâmetros característicos da curva de frequência acumulada das concentrações (P_{90} , P_{75} e P_{25}) decidiu-se pela projecção da mesma para cada elemento químico seleccionado para análise do *background* (V, Cr, Ba, Ni, Zn, Cu e Pb).

Para averiguar o modo como as técnicas iterativas afetam o conjunto das concentrações, foi implementado também o método iterativo [$média \pm 2\sigma$], apresentado por Matschullat *et al.* (2000). Seguindo as indicações de Reimann *et.al.*, (2005) testou-se, de igual modo, uma técnica iterativa substituindo o intervalo [$média \pm 2\sigma$] pelo intervalo [$mediana \pm 2DAM$]. Para o cálculo das curvas de frequência acumulada associou-se uma probabilidade de ocorrência igual para cada uma das concentrações correspondentes. Isto permitiu executar as curvas das concentrações para os elementos V, Cr, Ba, Ni, Zn, Cu e Pb (Figura 5.64 a Figura 5.70). Nas mesmas figuras apresentam-se também os limites superiores do *background* com base na legislação inglesa e legislação finlandesa. Incluem-se, de igual modo, os limites superiores dos intervalos resultantes das iterações [$média \pm 2\sigma$] e [$mediana \pm 2DAM$] sobre o conjunto das concentrações dos elementos nas amostras do nível T (solos superficiais).

Figura 5.64 – Curva de frequência e limites superiores de *background* para o elemento V.Figura 5.65 – Curva de frequência e limites superiores de *background* para o elemento Cr.

5. Resultados obtidos e discussão

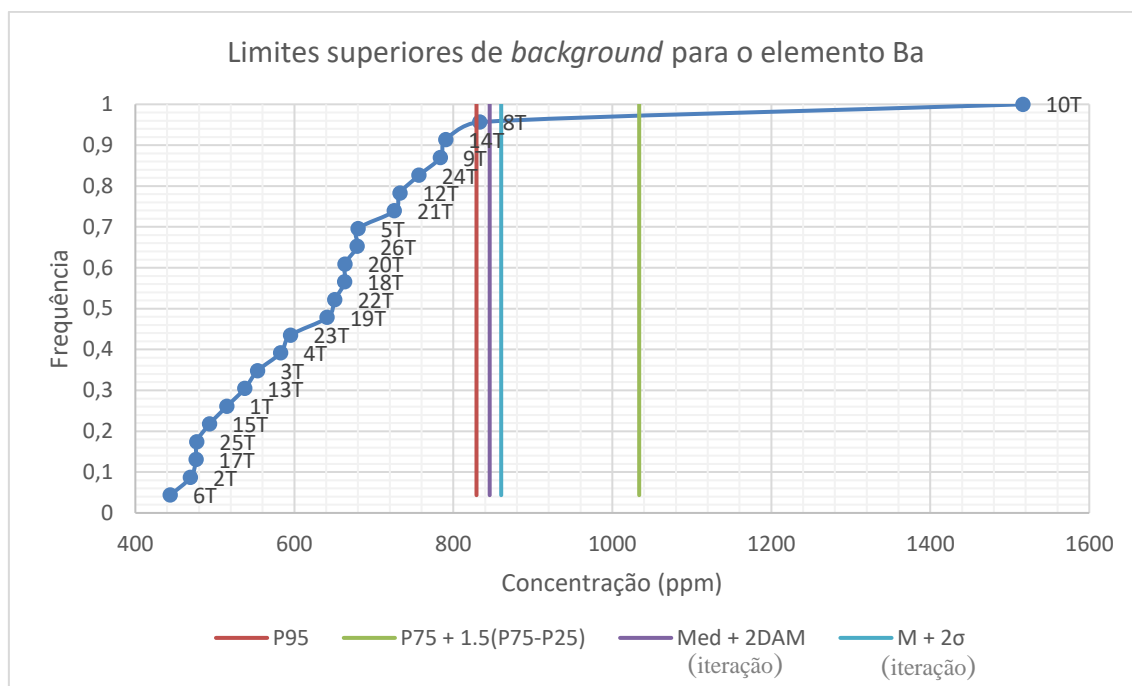


Figura 5.66 – Curva de frequência e limites superiores de *background* para o elemento Ba.

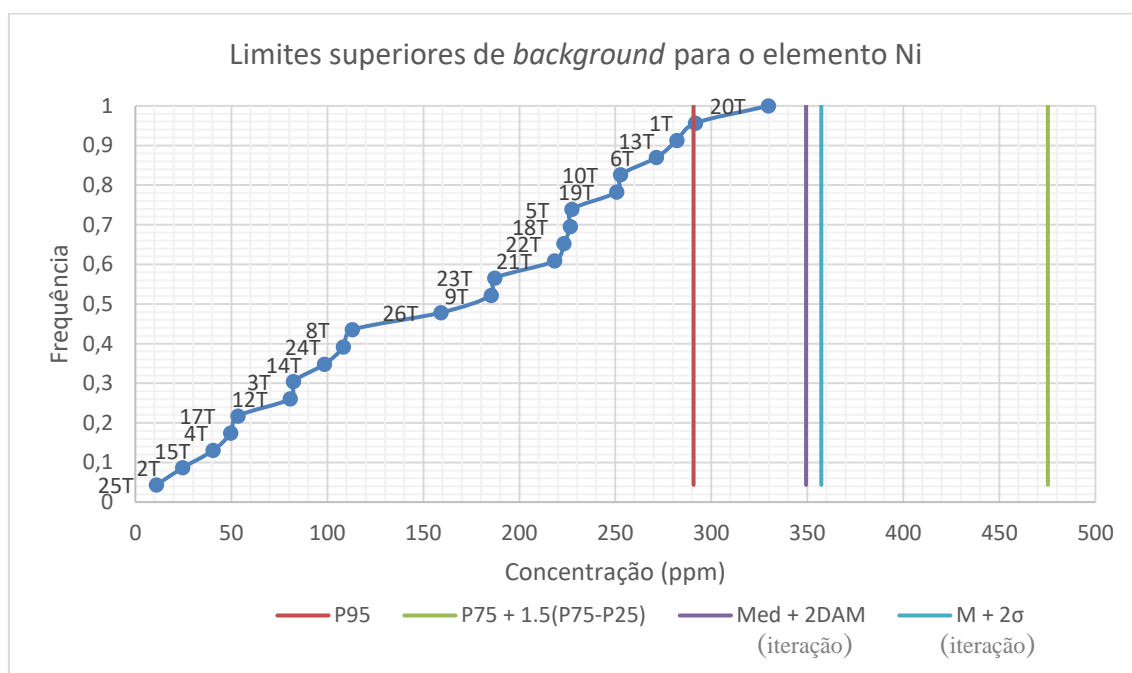


Figura 5.67 – Curva de frequência e limites superiores de *background* para o elemento Ni.

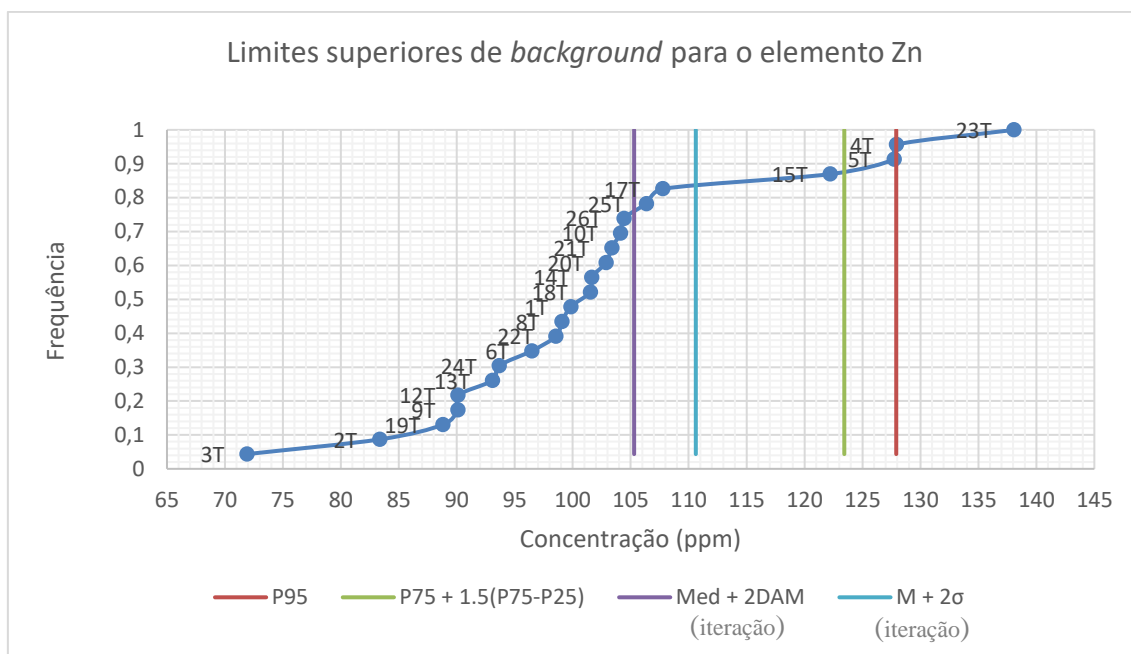


Figura 5.68 – Curva de frequência e limites superiores de *background* para o elemento Zn.

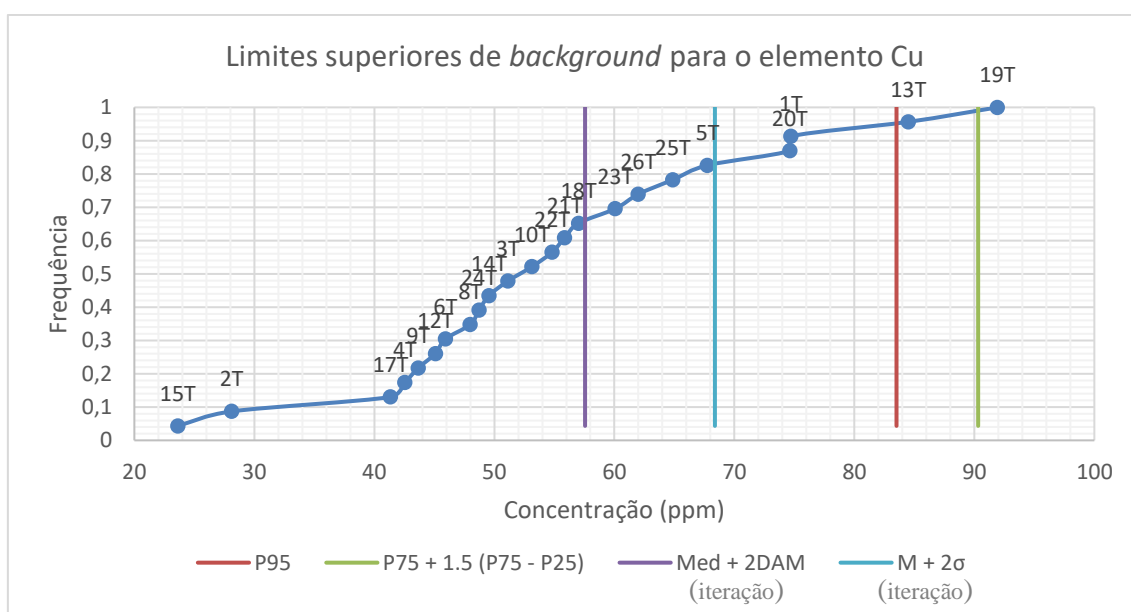


Figura 5.69 – Curva de frequência e limites superiores de *background* para o elemento Cu.

5. Resultados obtidos e discussão

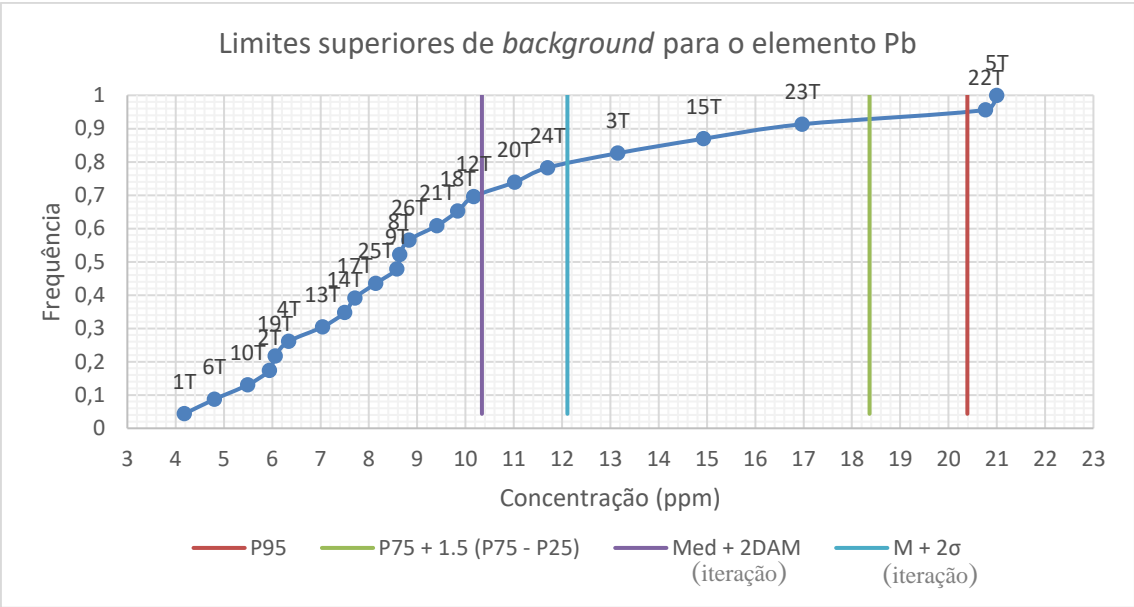


Figura 5.70 – Curva de frequência e limites superiores de *background* para o elemento Pb.

Os percentis das curvas de frequência cumulativa que permitem calcular o *background* dos metais pesados pela legislação inglesa e finlandesa (P_{25} , P_{75} e P_{95}) encontram-se sintetizados na Tabela 5-16. Na mesma tabela inclui-se também o resultado final para o limite superior do *background* determinado com base na legislação finlandesa.

Tabela 5-16. Percentis das curvas de frequência acumulada das concentrações dos elementos V, Cr, Ba, Ni, Zn, Cu, e Pb nos solos superficiais				
Elemento	P_{25}	P_{75}	P_{95}^a	$P_{75} + 1.5 (P_{75} - P_{25})^b$
V (ppm)	210.26	312.31	548.03	614.4
Cr (ppm)	75.13	226.09	331.53	769.65
Ni (ppm)	84.14	195.74	262.27	475.26
Cu (ppm)	45.4	61.71	83.93	90.32
Zn (ppm)	82.5	97.92	124.26	123.43
Ba (ppm)	467.33	816.19	1017.75	1033.82
Pb (ppm)	5.28	8.37	10.76	8.83

^a Limite superior do background com base na legislação inglesa.

^b Limite superior do background com base na legislação finlandesa.

Os resultados dos intervalos finais do *background* definidos pelos métodos iterativos [*média* ± 2σ] e [*mediana* ± 2DAM] encontram-se na Tabela 5-17.

Tabela 5-17. Resultados das iterações [média $\pm 2\sigma$] e [mediana $\pm 2DAM$] sobre o conjunto das amostras de solos superficiais

	V (ppm)	Cr (ppm)	Ni (ppm)	Cu (ppm)	Zn (ppm)	Ba (ppm)	Pb (ppm)
mediana	279.99	65.45	186.33	48.72	101.66	651.10	8.14
DAM	63.97	14.68	81.51	4.42	1.82	97.32	1.10
mediana - 2DAM	152.05	36.09	23.32	39.88	98.02	456.46	5.94
mediana + 2DAM	407.93	94.81	349.34	57.56	105.30	845.74	10.34
média	283.38	190.58	170.79	52.44	99.57	624.88	7.86
σ	68.13	141.35	93.24	7.97	5.53	117.68	2.13
média - 2 σ	147.12	-92.13	-15.69	36.51	88.51	389.52	3.60
média + 2 σ	419.64	473.29	357.26	68.38	110.62	860.24	12.11

A curva de frequências das concentrações do elemento V não apresenta distúrbios evidentes. Os limites do *background* definidos pelos métodos iterativos encontram-se muito próximos e efetuam uma separação quase perfeita entre as amostras com concentrações altas de V que caracterizam a zona da Ramada (21T, 23T, 24T, 25T, 26T) e as amostras da restante área. No grupo dos valores considerados anómalos, inclui-se também a amostra 20T, localizada na parte central da zona de estudo.

A curva do elemento Cr apresenta vários distúrbios. Segundo vários troços da curva verifica-se agrupamentos das concentrações. Os grupos mais individualizados são formados pelas concentrações das seguintes amostras:

- 1º grupo: amostras 9T, 10T, 19T, 23T;
- 2º grupo: amostras 6T, 21T, 22T, 26T;
- 3º grupo: 2T, 3T, 4T, 8T, 12T, 14T, 15T, 17T, 25T.

Por causa dos vários agrupamentos e relativa inconsistência das concentrações na curva de frequência do Cr, a iteração [mediana $\pm 2DAM$] estabelece um limite superior muito baixo, com base no grupo de amostras que apresentam mais semelhança em termos de concentrações de Cr. O limite estabelecido pela legislação finlandesa é de igual modo afetado pela distribuição irregular das concentrações de Cr oferecendo um valor muito alto para o *background*. Os únicos limites que não parecem demasiado afetados pela situação derivam do método [média $\pm 2\sigma$] e do método inglês.

A curva de frequência do elemento Ba mostra consistência das concentrações sendo que os diferentes limites de *background* calculados são aproximadamente coincidentes. Uma exceção é o método finlandês que apresenta um valor de *background* mais elevado. A única concentração considerada anómala foi medida na amostra 10T, contudo é necessário especificar que o valor extremamente alto apresentado por esta amostra pode ter fundamento geogénico pois verifica-se

5. Resultados obtidos e discussão

que esta amostra foi recolhida em uma zona muito influenciada pelos níveis de cinzas piroclásticas que acusaram, igualmente, concentrações elevadíssimas de Ba.

No caso do elemento Ni, só o método inglês definiu um nível de referência que se encontra inferior à concentração máxima medida na área de estudo. Este identifica só a amostra 20T como anómala. Os outros métodos testados forneceram limites muito elevados quando comparados com a gama das concentrações do elemento Ni, excedendo o máximo de concentração medido.

Relativamente aos elementos Zn, Cu, Pb verifica-se que os limites superiores estabelecidos pelos métodos iterativos encontram-se bastante próximos tendo em conta as escalas de concentrações dos elementos. O mesmo se verifica no caso dos métodos normativos que tendem a apresentarem limites superiores igualmente próximos para o *background*.

Como esperado, a iteração do intervalo [mediana \pm 2DAM] sobre um conjunto de concentrações resulta em limites de *background* inferiores aos definidos pela iteração [média \pm 2 σ]. Tal se deve ao facto de que a mediana, comparativamente à média, é uma medida de tendência central que não é tão afetada pelos valores anómalos. Por outro lado, o coeficiente DAM é uma medida de dispersão mais robusta que o desvio padrão. A iteração de intervalos de concentrações definidos por estes dois parâmetros define, por vezes, limites de *background* muito conservativos, como se verifica no caso do elemento Cr.

No presente estudo, verifica-se que em muitos dos casos, os métodos iterativos [mediana \pm 2DAM] e [média \pm 2 σ] são demasiado influenciados pela elevada heterogeneidade dos solos basálticos e das suas características químicas, à nível local. Tendo em conta que as distribuições das concentrações da maior parte dos elementos químicos apresentam um enviesamento a direita, estes métodos definem o *background* com base na semelhança das menores concentrações que o conjunto das amostras apresentam para um dado elemento. A definição do *background* geoquímico com base nestas fórmulas implica a verificação posterior de um elevado conjunto de amostras que, à partida, apresentam características geogénicas.

O limite superior do *background* definido com base no método finlandês é de igual modo influenciado pela distribuição das concentrações. No caso dos elementos cujas concentrações apresentam maior variação (Cr, Ni), os limites superiores do *background* definidos por este método apresentam-se muito superiores ao máximo de concentração medida. Tal origina uma sobrestimação do limite superior do *background*.

A implementação do método inglês parece mais adequada, considerando que a elevada heterogeneidade química e textural das amostras, em combinação com o reduzido número de amostras, não permite a definição de um limite claro entre as características geogénicas e antropogénicas das amostras de solos recolhidas na área de estudo. Por isso, assume-se que nos

solos basálticos a concentração dos elementos pesados inclui uma contribuição antropogénica. Utilizando este método para a definição do limite superior do *background* geoquímico permite investigar com maior pormenor apenas as amostras cujas concentrações mais altas em metais pesados ultrapassam o P_{95} na curva de frequência acumulada.

Na Tabela 5-18 encontra-se uma comparação entre os limites superiores do *background* geoquímico obtidos, com os níveis de referência mais baixos especificados pelas Normas de Ontário (uso agrícola). Verifica-se que os limites superiores de *background* para os metais pesados V, Cr, Ni, Cu e Ba excedem os limites de referência mais baixos para o uso do solo (uso agrícola). Tal não se verifica no caso dos metais Pb e Zn, cujas concentrações se encontram abaixo dos limites de referência.

Tabela 5-18. Comparação entre os limites superiores do *background* geoquímico dos metais pesados da área de estudo com os limites de referência (Normas de Ontário).

Elemento	Limite superior do <i>background</i>	Ontário, (uso agrícola)
V (ppm)	548.03	86
Cr (ppm)	331.53	67
Ni (ppm)	262.27	37
Cu (ppm)	83.93	62
Zn (ppm)	124.26	290
Ba (ppm)	1017.75	210
Pb (ppm)	10.76	45

O que estes resultados mostram é que, em função destes valores de *background* geoquímico, admite-se como possível obter teores em metais pesados que se encontrem acima dos níveis de referência, mas que são resultado das condições naturais do terreno e não de actividade antrópica. No entanto, por estes valores elevados poderem apresentar risco de toxicidade (estão acima dos níveis de referência), mesmo podendo considerá-las como valores naturais, é sempre recomendável e prudente averiguar de forma pormenorizada a existência, actual ou histórica, de actividades antrópicas que também possam ter contribuído para estes valores. Se for possível provar que esta actividade antrópica não existiu, ou tendo existido, não contribuiu para valores elevados em metais pesados, então deve ser considerado que tipo de uso (agrícola, residencial ou industrial) pode ser atribuído para a área em avaliação.

5. Resultados obtidos e discussão

6. SÍNTESE E CONSIDERAÇÕES FINAIS

O desenvolvimento constante da sociedade tem inúmeras implicações negativas no meio ambiente natural, em particular na qualidade dos solos. A quantificação dos efeitos introduzidos nos solos pelas atividades antrópicas revela-se assim de extrema importância para determinar o grau de alteração das suas propriedades naturais e estabelecer o nível de poluição induzido. Contudo, uma análise rigorosa destes efeitos só é possível tendo em conta um estado de referência dos solos, que permita identificar e quantificar as alterações das suas concentrações químicas naturais pelas atividades antrópicas. Por isso, torna-se fundamental estudar o *background* geoquímico dos solos de modo a estabelecer uma referência para os seus parâmetros geoquímicos.

O estudo do *background* geoquímico de uma região conta normalmente com a determinação das concentrações químicas de um número elevado de amostras de solo. Os métodos analíticos tradicionais contam com um grande volume de trabalho e custos elevados pois a preparação das amostras de solo para a análise química é normalmente demorosa, muitas vezes envolvendo processos de digestão ácida dos elementos de interesse. Por isso, torna-se adequado testar técnicas analíticas como a Fluorescência de Raios-X que permite uma deteção rápida dos elementos químicos nos solos. Esta técnica fornece resultados sobre uma gama extensa de elementos químicos e conta com uma preparação expedita das amostras aumentando o rendimento dos estudos ambientais.

Tendo em conta a geologia da área de investigação, os solos formaram-se sobre conjuntos de mantos basálticos intercalados com níveis piroclásticos. Embora na área considerada aflore uma única unidade geológica (o CVL), os solos apresentam grande heterogeneidade quanto às suas texturas e composição química. Tal pode derivar do facto de que a área de estudo conta com uma rede hidrográfica bem encaixada no terreno e que, através do seu poder erosivo, pode induzir diferentes graus de alteração da rocha mãe (basaltos) e, conseqüentemente, a formação de diferentes tipos de solos.

As análises químicas efetuadas sobre as amostras de solos basálticos com o espectrómetro portátil FRX “Niton XL3t gold” permitiram obter informação sobre um conjunto relativamente extenso de elementos químicos: Mg, Al, Si, P, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Rb, Sr, Zr, Nb, Ba, Pb, As, Co, Mo, Cd, e Hg.

Os elementos Co, Mo, Cd, e Hg atingiram os limites de deteção em um grande número de amostras. No caso destes elementos, os limites de deteção apresentam-se elevados quando comparados com os níveis toxicológicos especificados pelas Normas de Ontário. Tendo em conta a sua toxicidade, a quantificação destes elementos tem que ser efetuada segundo outros métodos

6. Síntese e considerações finais

de análise química que permitam estabelecer um estado de referência inferior aos limites toxicológicos.

No caso dos outros elementos analisados e cujos níveis de toxicidade são estabelecidos pelas Normas de Ontário (V, Cr, Ni, Cu, Zn, As, Ba e Pb), pode ser determinado um estado de referência compatível com a legislação em questão pois os limites de detecção para estes elementos encontram-se inferiores aos níveis toxicológicos de referência.

A comparação entre os pares de medições FRX/ICP-AES no caso dos elementos V e Cr mostra claramente um acordo, embora segundo escalas de concentrações diferentes. As concentrações de V medidas por FRX apresentam-se, em regra, muito superiores às concentrações determinadas por ICP-AES. Quanto ao elemento Cr, para algumas amostras em que este elemento se apresenta em concentrações baixas, verifica-se uma coincidência entre os resultados dos dois métodos. Pelo contrário, em amostras em que a concentração deste elemento é mais significativa, as medições FRX acusam valores de concentração muito superiores às concentrações determinadas por ICP-AES.

A análise FRX com respeito ao elemento Pb atingiu limites de detecção mais baixos que o método ICP-AES. Devido aos limites de detecção mais altos, este último método só detetou o elemento em questão em 5 das 23 amostras de solo consideradas. Comparando os resultados entre os dois métodos, estes apresentam-se quase coincidentes.

Os histogramas das concentrações dos elementos permitiram, em conjunto com os coeficientes de assimetria das respetivas distribuições, averiguar que a distribuição das concentrações dos elementos Ti, V, Cr, Mn, Fe, Zr, Nb, Ba e Pb apresentam um forte enviesamento direito. O comportamento das concentrações destes elementos, na área de estudo considerada, aproxima-se mais da distribuição lognormal.

Os diagramas “boxplot” foram utilizados para comparar as concentrações dos elementos químicos segundo os dois níveis de profundidades amostrados e para detetar valores de concentrações anómalas e permitiram identificar a zona da Ramada como uma anomalia nos metais Al, Ti, V, Mn, Fe, Zn e Nb.

Nos solos basálticos superficiais, existe uma forte dependência entre os elementos Ti, V e Fe. Estes elementos derivam, muito provavelmente, das titanomagnetites que se encontram na rocha mãe (basaltos). O Ti, V e Fe apresentam, embora numa escala menor, correlações com os elementos Mn, Zr e Nb. Entre todos os elementos analisados, Ti, V, Fe, Zr, Nb são os que mais se correlacionam com a fração fina dos solos superficiais. Isso indica que os solos basálticos

estudados tendem a apresentar um carácter residual que confere mobilidade reduzida dos elementos respetivos.

Nos mesmos solos, existe uma correlação forte entre os elementos Cr e Ni e uma correlação média entre estes elementos e o elemento Cu. Contudo, estes elementos indicam uma ausência de correlação com a fração fina.

Em profundidade, existe um aumento significativo entre o Zn e o Cr e verifica-se uma perda de correlação entre os pares Zn/Rb e Zr/Ti. Além disso, existe uma perda de correlação entre a fração fina e os elementos Ti, Zr e Nb.

Relativamente ao enriquecimento dos solos superficiais, verifica-se que as concentrações dos elementos Nb e Pb são os que mais acompanham a acumulação de fração fina de solo na superfície. Embora não tão forte, o mesmo tipo de relação verifica-se no caso dos elementos V, Fe e Zr.

Nas amostras de solos que incluem a fração grosseira, a composição química apresenta-se muito variável. Esta fração pode tanto induzir um aumento da concentração dos metais pesados como diluir a sua concentração. Pensa-se que isso se deve ao facto de que as granulometrias dos solos apresentam diferentes graus de alteração que influenciam as concentrações dos elementos químicos nas frações mais grosseiras.

A análise laboratorial por FRX sobre os basaltos recolhidos na área de estudo produziu concentrações semelhantes às encontradas na literatura no caso dos elementos V, Cu, Zn, Rb, Sr e Zr.

A análise multivariada dos elementos químicos nos solos basálticos e basaltos indica que, durante o processo de formação dos solos basálticos, diminui a afinidade do elemento Ba com o grupo de elementos Fe, Ti, V, Al, Nb, Zr e Zn. Pelo contrário, existe um aumento da afinidade entre o elemento Al e os elementos Fe, Ti, Nb, Zr e Zn.

Tendo em conta a comparação entre os métodos utilizados para o cálculo do valor superior do *background* para os metais pesados V, Cr, Ba, Ni, Zn, Cu e Pb na área de estudo, verifica-se que a técnica iterativa [mediana \pm 2DAM] é mais resistente a valores anómalos que a técnica iterativa “media \pm 2 σ ”. A iteração do intervalo [mediana \pm 2DAM] sobre o conjunto de concentrações de um elemento define limites de *background* sempre inferiores à iteração [media \pm 2 σ] sobre o mesmo conjunto de dados. Contudo, neste estudo, estes métodos iterativos identificam como anómalas um grande número de amostras. Tal facto é determinado pela alta heterogeneidade da composição química dos solos basálticos a nível local, em conjugação com o número reduzido de amostras.

6. Síntese e considerações finais

Os limites do *background* geoquímico dos solos são afetados pelo tipo de distribuição que as concentrações dos elementos apresentam e a implementação de métodos diferentes pode conduzir a resultados muito variados. Os métodos baseados em fórmulas matemáticas que utilizam mais que um parâmetro, podem definir limites de *background* superiores ao valor máximo obtido de concentração de um elemento químico. Tendo em conta a alta variabilidade composicional dos solos investigados a nível local, propõe-se a determinação de um nível de referência com base na utilização do percentil 95. Deste modo, investiga-se sempre, e em primeiro lugar, as causas das concentrações mais elevadas de elementos químicos nos locais que se apresentam como “anomalias” geoquímicas. Assim, reduz-se o número de amostras consideradas “anómalas” e ao mesmo tempo, evita-se concluir que o limite superior do *background* é igual ou mais elevado que o máximo de concentração medida na área de estudo.

Os limites superiores do *background* geoquímico dos elementos V, Cr, Ni, Cu e Ba, calculados com base no percentil 95, ultrapassam os limites de referência mais baixos especificados para o uso dos solos pelas Normas de Ontário (uso agrícola). Nestes casos, atenção especial deverá ser dada ao histórico de actividade antrópica de modo a confirmar o contributo antropogénico para teores elevados nestes elementos e assim poder influenciar a decisão sobre um adequado uso do solo.

As concentrações que definem os limites superiores de *background* para os elementos Pb e Zn apresentam-se abaixo dos limites especificados pelas Normas de Ontário. Desta forma, amostras que apresentem resultados acima desses limites de *background* não deverão ser considerados de origem natural mas sim, potencialmente, de origem antrópica, embora não necessariamente apresentando risco de toxicidade por poderem, mesmo assim, não ultrapassar os níveis especificados pela legislação canadiana.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Adriano, D. C. (1986). Trace Elements in the Terrestrial Environment. Springer-Verlag Berlin Heidelberg GmbH, Vol. 62, 549 p.
- Alloway, B. J. (1995). Heavy Metals in Soils (Third Edit). Blackie Academic & Professional, Vol. 22, 614 p.
- Almeida, J. (2018). Geoestatística e Tratamento de Dados - Textos e Exercícios com R. Sebenta de Geoestatística e Tratamento de Dados, 228 p.
- Ander, E. L., Johnson, C. C., Cave, M. R., Palumbo-Roe, B., Nathanail, C. P. & Lark, R. M. (2013). Methodology for the determination of normal background concentrations of contaminants in English soil. Science of the Total Environment, Vol. 454–455, pp. 604–618.
- Binstock, D. A., Gutknecht, W. F., McWilliams, A. C., Binstock, D. A. & Gutknecht, W. F. ; (2009). Lead in Soil - An Examination of Paired XRF Analysis Performed in the Field and Laboratory ICP-AES Results. International Journal of Soil, Sediment and Water, Vol. 2, 8 p.
- Brouwer, P. (2010). Theory of XRF - Getting acquainted with the principles (Third Edit). PANalytical B.V, 62 p.
- Costa, C. (2010). Mineralogia dos Solos de Lisboa e sua influência na fixação de elementos tóxicos. Universidade de Aveiro. Tese de Mestrado, 234 p.
- Dias, J. A. (2004). A análise sedimentar e o conhecimento dos sistemas marinhos. Universidade do Algarve, 91 p.
- Duarte Costa, H. T. (2015). Concentração de metais pesados nos solos utilizados para agricultura urbana na cidade de Lisboa. Instituto Superior de Agronomia, Tese de mestrado, 141 p.
- Foth, H. D. (1990). Fundamentals of soil science (Eight Edit). John Wiley & Sons, 382 p.
- Gałaszka, A. (2006). Different Approaches in Using and Understanding the Term “ Geochemical Background ” – Practical Implications for Environmental Studies, Polish Jurnal of Enviromental Stuedies, Vol. 16(3), pp. 389–395.
- Gałaszka, A. & Migaszewski, Z. M. (2011). Geochemical background – an environmental perspective. Mineralogia, 42(1), pp. 7–17.
- Hooda, P. S. & Alloway, B. J. (1998). Cadmium and lead sorption behaviour of selected English and Indian soils. Geoderma, Vol. 84(1–3), pp. 121–134.
- Hu, B., Chen, S., Hu, J., Xia, F., Xu, J., Li, Y. & Shi, Z. (2017). Application of portable XRF and

7. Referências bibliográficas

VNIR sensors for rapid assessment of soil heavy metal pollution, PLOS ONE, pp. 1–13.

Józefowska, A., Kępka, W., Zadrozny, P., Zaleski, T., Orłowska, K., Tymczuk, M., Mazurek, R. (2016). Assessment of heavy metals contamination in surface layers of Roztocze National Park forest soils (SE Poland) by indices of pollution. *Chemosphere*, Vol. 168, pp. 839–850.

Kicińska, A. & Turek, K. (2017). Estalishing geochemical background of elements present in soil and its application in the evaluation of soil pollution based on data collected in the Beskid Sadecki Region. *Geoinformatica Polonica*, Vol. 16, pp. 87–99.

Kullberg, J., Rocha, R., A.F., S., Rey, J., Terrinha, P., Azerêdo, A., Nogueira, C. (2013). A Bacia Lusitaniana: Estratigrafia, Paleogeografia e Tectónica. *Geologia de Portugal* (First Edit.). Escolar Editora, Vol. II, pp. 195–347.

Lacerda, L. D. & Ribeiro, M. G. (2004). Changes in Lead and Mercury Atmospheric Deposition Due to Industrial Emissions in Southeastern Brazil. *Sociedade Brasileira de Quimica*, Vol. 15(6), pp. 931–937.

Laiho, J. & Perämäki, P. (2005). Evaluation of portable x-ray fluorescence (pxrf) sample preparation methods. *Geological Survey of Finland, Special Paper 38*, 10 p.

Lima, A. (2018). Evaluation of Geochemical Background at Regional and Local Scales by Fractal Filtering Technique: Case Studies in Selected Italian Areas. *Environmental Geochemistry* (Second Edit.) Elsevier B.V, Capítulo 7, 18 p.

Matos Alves, C. A., Rodrigues, B., Serralheiro, A. & Faria, A. P. (1980). O Complexo Basáltico de Lisboa. *Comunicação dos Serviços Geológicos de Portugal*, Tomo 66, pp. 111–134.

Matschullat, J., Ottenstein, R. & Reimann, C. (2000). Geochemical background - Can we calculate it? *Environmental Geology*, Vol. 39(9), 12 p.

McComb, J. Q., Rogers, C., Han, F. X. & Tchounwou, P. B. (2014). Rapid screening of heavy metals and trace elements in environmental samples using portable X-ray fluorescence spectrometer, a comparative study. *Water, Air, and Soil Pollution*, 225: 2169, 10 p.

Method 6200 (2007). Field portable x-ray fluorescence spectrometry for the determination of elemental concentrations in soil and sediment. United States Enviromental Protection Agency, 32 p.

Michael, W. H. (2017). Accuracy , Precision , and Confidence in X-ray Fluorescence for Positive Material Identification. *NDT Technician Newsletter*. Vol. 13, pp. 1-6.

Nakamura, M. T. & Sherman, G. D. (1961). The Vanadium Content Of Hawaiian Islands Soils,

Technical Bulletin 45, 19 p.

Pais, J., Moniz, C., Cabral, J., Cardoso, J. L., Legoinha, P., Machado, S. & Falé, P. (2006). Notícia explicativa da folha 34-D Lisboa. Carta Geológica de Portugal na Escala 1/50 000, 74 p.

Palácios, T. & Matos Alves, C. A. (2003). 'Textos de petrologia ígnea'. Lisboa: Departamento de Geologia, FCUL, 142 p.

Palácios, T. (1985). Petrologia do Complexo Vulcânico de Lisboa. Tese de Doutoramento, Universidade de Lisboa, 262 p.

Câmara Municipal de Odivelas (2015). Relatório Ambiental - Plano Director Municipal de Odivelas. Vol. 6, 237 p.

Pyle, S. M., Nocerino, J. M., Deming, S. N., Palasota, J. A., Palasota, J. M., Miller, E. L. & Nichols, K. Y. D. (1996). Comparison of AAS , ICP-AES , PSA , and XRF in Determining Lead and Cadmium in Soil, Vol. 30(1), pp. 204–213.

Ramalho, M. M., Rey, J., Zbyszewski, G., Matos Alves, C. A., Palácios, T., Moitinho de Almeida, F. & Kullberg, M. C. (2001). Notícia explicativa da folha 34-C Cascais. Carta Geológica de Portugal na Escala 1/50 000, 104 p.

Ramalho, M., Pais, J., Rey, J., Berthou, P. Y., Alves, C. A. M., Palácios, T. & Kullberg, M. C. (1993). Notícia explicativa da folha 34-A Sintra. Carta Geológica de Portugal na Escala 1/50 000, 77 p.

Reimann, C., Filzmoser, P. & Garrett, R. G. (2005). Background and threshold: critical comparison of methods of determination. Science of the Total Environment, Vol. 346, pp. 1–16.

Reimann, C. & Garrett, R. G. (2005). Geochemical background - Concept and reality. Science of the Total Environment, Vol. 350 (1-3) pp. 12–27.

Rouillon, M. & Taylor, M. P. (2016). Can field portable X-ray fluorescence (pXRF) produce high quality data for application in environmental contamination research? Environmental Pollution, Vol. 214, pp. 255–264.

Sahraoui, H. & Hachicha, M. (2017). Effect of soil moisture on trace elements concentrations using portable x-ray fluorescence spectrometer. Journal of Fundamental Applied Sciences, Vol. 9(1), pp. 468-484.

Salminen, R. & Tarvainen, T. (1997). The problem of defining geochemical baselines . A case study of selected elements and geological materials in Finland. Journal of Chemical Exploration, Vol. 60, pp. 91–98.

7. Referências bibliográficas

Sayadi, M. H., Rezaei, A. & Sayyed, M. R. G. (2017). Grain size fraction of heavy metals in soil and their relationship with land use. *Proceedings of the International Academy of Ecology and Environmental sciences*, Vol. 7(1), pp. 1-11.

Serralheiro, A. (1978). Contribuição para a actualização do conhecimento do complexo vulcânico de Lisboa. Trabalho adicional da Tese de Doutoramento. Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa, 39 p.

Shelfsky, S. (1997). Comparing Field Portable X-Ray Fluorescence (XRF) To Laboratory Analysis Of Heavy Metals In Soil. Niton Corporation, 10 p.

Silva, M. C. R. & Munhá, C. J. (1998). Contaminação antropogénica por metais pesados nos solos da Várzea de Loures. *Comunicações dos Serviços Geológicos de Portugal*, Tomo 84 (2), pp. E98-E101.

Thermo Fisher Scientific, N. (2010). XL3 Analyzer - User's Guide, Version 7.0.1. TT Enviromental, 660 p.

Wu, C., Tsai, H., Yang, K. & Wen, J. (2012). How Reliable is X-Ray Fluorescence (XRF) Measurement for Different Metals in Soil Contamination ? *Environmental Forensics*, Vol. 13, pp. 110–121.

Zgłobicki, W., Lata, L. & Plak, A. (2011). Geochemical and statistical approach to evaluate background concentrations of Cd , Cu , Pb and Zn (case study : Eastern Poland). *Environmental Earth Sciences*, Vol. 62, pp. 347–355.

ANEXOS

Anexo 1 – Resultados da análise química sobre os basaltos do Complexo
Vulcânico de Lisboa obtidos por Palácios (1985)

Ref. Amostra	V (ppm)	Ni (ppm)	Cu (ppm)	Zn (ppm)	Rb (ppm)	Sr (ppm)	Zr (ppm)	Nb (ppm)	Ba (ppm)	Th (ppm)	Sc (ppm)	Cr (ppm)
0	320	107	20	105	43	1409	322	99	659	8.1	17	42
10	260	108	65	74	15	856	187	52	577	1	-	-
13	268	112	63	78	57	831	187	51	516	4.4	28	280
34	266	130	67	77	50	784	180	53	482	N.d	-	-
36	326	131	59	81	17	983	227	66	570	3	-	-
41	307	121	72	110	34	1253	343	92	678	8	-	-
75	302	159	66	87	18	772	192	50	413	3	-	-
80	261	21	33	121	64	1349	395	109	713	7.9	19	33
82	247	83	43	86	49	748	173	49	490	4.2	26	110
131	288	80	52	94	38	1267	320	84	673	N.d	-	-
169	214	37	54	107	43	1066	286	77	554	5	-	-
171	208	243	80	83	20	478	125	25	326	2.5	28	440
172	282	78	59	83	12	752	191	50	511	N.d	-	-
175	307	79	54	86	31	707	188	49	965	4	-	-
178A	207	257	74	86	20	417	124	23	311	2.5	27	440
184	239	6	16	88	12	1105	262	68	595	7	-	-
200	322	172	69	87	20	906	237	63	506	5	29	270
213	329	86	68	90	31	1337	276	74	649	6	-	-
216	310	133	90	92	7	724	209	51	463	4.4	32	260
249	306	41	60	145	45	1285	327	77	691	4	-	-
291	261	175	55	112	41	1709	287	95	694	5.5	25	330
355	319	125	54	95	34	1308	304	75	592	5.6	26	190
386	334	88	64	111	41	1280	314	79	624	10	-	-
393	325	134	61	111	37	1162	326	74	607	6	-	-
406	284	251	63	90	21	1181	257	63	526	4.8	28	460
408	276	280	73	96	10	861	235	65	505	12	-	-
411	183	88	64	111	37	1162	326	79	902	10	-	-
433	288	13	32	116	41	1352	337	90	755	9	-	-


Anexo II - Limites de detecção do equipamento Niton XL3t GOLDD para uma amostra de solo típica

Thermo Scientific Niton XL3t GOLDD+ Series Environmental Analyzers
Elemental Limits of Detection in SiO₂ and SRM Matrices Using Soil Analysis

The Niton® XL3t GOLDD+ Series x-ray fluorescence (XRF) analyzer is the ultimate choice in features and performance. The chart below details the sensitivity, or LODs¹, of the Niton XL3t GOLDD+ using Soil Analysis Mode for an SiO₂ matrix, a typical soil matrix (SiO₂ with Ca/Fe), and SRM matrix.

	Limits of Detection in ppm (mg/kg)			
	Time	60s per filter		
	Matrix	SiO ₂	SiO ₂ +Fe+Ca	SRM
Mo		3	3	3
Zr		3	4	7
Sr		3	3	7
U		5	4	7
Rb		3	3	5
Th		4	4	5
Pb		5	8	8
Se		3	4	4
As		4	7	7
Hg		6	9	9
Au		7	9	9
Zn		7	10	12
W		20	30	30
Cu		10	13	15
Ni		25	30	30
Co		20	90	90
Fe		25	N/A	N/A
Mn		35	50	65
Cr		10	22	30
V		10	25	60
Ti		20	60	150
Sc		10	75	80
Ca		40	N/A	N/A
K		45	150	N/A
S		75	275	350
Ba		35	45	45
Cs		30	35	35
Te		30	35	35
Sb		15	20	20
Sn		15	20	20
Cd		10	12	12
Ag		A/S	A/S	A/S
Pd		10	12	12

Element list shown is not exhaustive. For limits of detection for elements not shown, please contact a Thermo Fisher Scientific office or your local representative.



Limits of detection (LODs) are dependent on the following factors:

- Testing time
- Interferences/matrix
- Level of statistical confidence

LODs are calculated as three standard deviations (99.7% confidence interval) for each element, using 60-second analysis times per filter.

Please Note:
Ongoing research and advancements in our Niton XL3t GOLDD+ Series analyzers will lead to continual improvement in many of the values detailed in this chart. Contact a Thermo Fisher Scientific office or your local representative for the latest performance specifications.

Actual analysis time is based on your requirements, and, in most cases, shorter times will give you the detection limits you require. For example, if analysis time was reduced from 60 seconds/filter to 15 seconds/filter, then the detection limits obtained would be twice the values shown in the chart. Similarly, increasing the analysis time will reduce the detection limits by the square root of the increased time.

A/S – Application-specific
N/A – Not applicable

1. Definition and Procedure for the Determination of the Method of Detection Limit, 40 CFR, Part 136, Appendix B, Revision 1.11, U.S. Environmental Protection Agency, U.S. Government Printing Office: Washington, DC, 1995.

In addition to the offices listed below, Thermo Scientific Niton Analyzers maintains a network of sales and service organizations throughout the world.

Americas
Billerica, MA, USA
US Toll Free: 800 875-1578
+1 978 670 7400
niton@thermofisher.com


Europe, Middle East, Africa & South Asia
Munich, Germany
+49 89 3601 380
niton.eur@thermofisher.com

Asia Pacific
Central, Hong Kong
+852 2803 6889
niton.asia@thermofisher.com

www.thermo.com/niton

©2010 Thermo Fisher Scientific Inc.
All rights reserved.
All trademarks are the property of Thermo Fisher Scientific Inc. and its subsidiaries.
Specifications, terms and pricing are subject to change.
Not all products are available in all countries. Please consult your local sales representative for details.

AN4428 3/2010



APÊNDICES

.

Apêndice I – Concentrações dos elementos químicos nos solos superficiais (nível T)

Amostra	Mg (%)	Al (%)	Si (%)	P (%)	Cl (%)	K (%)	Ca (%)	Ti (%)	V (ppm)	Cr (ppm)	Mn (%)	Fe (%)	Ni (ppm)	Cu (ppm)	Zn (ppm)	Rb (ppm)	Sr (ppm)	Zr (ppm)	Nb (ppm)	Ba (ppm)	Pb (ppm)
1T	0.85	2.38	13.0	0.43	0.10	0.68	2.51	1.14	232.7	458.42	0.15	7.89	291.69	74.71	99.84	32.20	396.60	185.84	39.61	515.16	4.18
2T	0.49	2.36	13.6	0.18	0.09	0.37	2.77	1.60	229.7	77.18	0.12	8.22	24.75	28.10	83.37	10.84	198.63	200.19	34.70	469.38	5.94
3T	0.44	2.86	13.1	0.21	0.07	0.93	3.41	1.16	200.1	84.37	0.09	6.43	82.39	51.12	71.92	29.98	444.99	232.93	33.02	553.78	13.15
4T	0.60	3.30	13.1	0.32	0.07	1.04	1.92	1.29	216.0	48.54	0.20	8.37	49.62	42.55	127.93	39.41	349.06	345.33	61.06	582.67	6.34
5T	0.59	3.06	13.7	0.23	0.08	0.98	3.44	2.20	354.4	512.43	0.18	10.16	227.38	67.76	127.73	37.78	386.67	330.07	61.86	680.26	21.00
6T	0.72	2.84	14.5	0.27	0.09	1.22	1.54	1.95	279.9	344.53	0.15	7.69	271.39	45.92	96.47	40.39	261.12	315.48	58.76	443.93	4.80
8T	1.13	3.50	15.0	0.30	0.06	0.88	3.82	2.03	366.4	53.72	0.15	8.42	113.00	47.99	99.09	33.75	624.96	309.71	54.03	833.42	8.64
9T	0.86	2.87	13.5	0.30	0.08	0.58	2.34	1.28	240.0	237.90	0.15	8.68	185.33	43.66	90.10	19.49	582.87	293.73	58.84	783.69	8.58
10T	1.32	2.74	13.5	0.22	0.09	0.71	3.86	0.97	197.4	224.60	0.12	5.16	252.81	53.14	104.12	20.22	703.63	223.66	35.48	1516.6	5.49
12T	0.37	2.20	10.7	0.32	0.13	1.05	4.10	1.75	314.2	24.14	0.12	7.29	80.77	45.09	90.11	27.26	815.03	359.98	43.51	732.85	10.17
13T	1.19	3.19	15.3	0.27	0.07	1.09	2.85	1.76	302.2	397.96	0.16	8.78	282.04	84.49	93.09	27.95	355.05	274.22	40.22	537.76	7.04
14T	0.24	2.04	9.95	0.28	0.13	1.01	2.94	1.85	302.0	79.27	0.17	9.27	98.51	49.56	101.66	28.07	596.84	336.91	52.74	790.62	7.50
15T	0.36	1.78	11.1	0.37	0.11	1.38	3.40	1.53	215.7	47.09	0.18	7.45	40.52	23.62	122.23	76.82	528.17	512.73	86.16	493.26	14.93
17T	0.68	2.89	14.9	0.26	0.08	0.95	2.35	1.40	204.4	80.99	0.13	6.61	53.47	41.35	107.77	40.87	308.60	285.60	47.72	476.41	7.71
18T	0.32	1.77	10.1	0.24	0.13	0.82	2.05	2.24	347.5	542.14	0.18	10.82	226.66	57.02	101.53	33.73	332.09	284.06	52.20	663.44	9.84
19T	1.20	2.36	12.8	0.24	0.09	0.48	5.93	1.45	296.9	213.95	0.14	7.84	250.73	91.92	88.82	10.11	624.11	248.23	36.50	641.43	6.06
20T	0.34	3.69	11.0	0.22	0.08	0.51	0.98	2.88	471.4	568.73	0.22	15.87	329.71	74.62	102.89	17.69	197.73	539.79	92.46	663.73	11.02
21T	1.10	3.16	14.5	0.27	0.08	0.71	3.29	2.59	402.5	344.83	0.22	11.32	218.38	55.86	103.38	23.39	443.30	349.26	69.35	725.96	9.41
22T	0.38	3.33	13.3	0.25	0.07	0.82	5.05	1.75	277.9	350.74	0.14	7.86	223.20	54.82	98.56	24.01	402.11	260.02	72.32	651.10	20.77
23T	0.43	4.77	14.5	0.23	0.07	0.79	0.80	5.42	759.8	207.05	0.37	19.18	187.32	60.08	138.08	44.52	201.54	603.56	135.84	595.43	16.97
24T	0.34	4.22	12.5	0.35	0.08	0.97	1.78	2.72	464.0	125.68	0.18	11.49	108.38	48.72	93.67	36.20	501.33	533.96	72.20	756.71	11.70
25T	0.40	5.69	12.7	0.27	0.08	0.46	0.33	2.37	553.2	51.76	0.13	13.84	< LOD	64.87	106.36	35.64	179.56	582.36	97.64	477.26	8.14
26T	0.40	2.00	11.1	0.23	0.12	0.62	2.04	2.78	403.4	358.85	0.19	10.69	159.22	61.99	104.44	34.99	399.21	430.83	70.91	679.15	8.83

Apêndice II – Concentrações dos elementos químicos nos solos profundos (nível B)

Amostr a	Mg (%)	Al (%)	Si (%)	P (%)	Cl (%)	K (%)	Ca (%)	Ti (%)	V (ppm)	Cr (ppm)	Mn (%)	Fe (%)	Ni (ppm)	Cu (ppm)	Zn (ppm)	Rb (ppm)	Sr (ppm)	Zr (ppm)	Nb (ppm)	Ba (ppm)	Pb (ppm)
1B	1.15	3.61	15.64	0.56	0.07	0.96	5.6	1.15	209.8	21.14	0.11	5.94	94.06	62.76	75.07	27.65	1164.1	391.53	49.81	819.22	6.59
2B	0.76	2.74	15.09	0.16	0.07	0.27	4.42	2.14	271.4	153.52	0.13	8.07	86.03	40.54	84.55	6.18	239.54	197.79	30.08	426.27	3.9
3B	0.55	3.77	15.09	0.29	0.08	0.98	3.22	1.25	210.3	80.36	0.09	7.03	83.38	45.38	71.09	29.01	492.9	232.69	34.79	630.03	8.94
4B	0.71	3.17	15.94	0.33	0.07	0.64	1.86	1.35	198.6	47.35	0.1	7.5	30.98	< LOD	88.71	58.58	203.88	364.98	63.39	260.75	6.13
7B	0.57	2.17	11.04	0.26	0.12	0.69	4.75	1.66	312.7	59.42	0.15	8.65	179.37	79.91	93.93	9.32	876.6	258.01	46.31	847.46	4.77
9B	0.96	2.76	15.89	0.2	0.08	0.92	1.46	1.83	229.0	307.86	0.2	6.74	281.48	49.92	103.25	30.23	429.99	248.88	43.28	481.02	5.35
10B	1.01	2.63	13.4	0.19	0.09	0.64	2.97	1.11	214.8	243.96	0.14	5.56	255.86	50.57	97.99	21.62	579.29	235.15	33.16	1528.6	5.06
11B	0.78	3.1	15.44	0.21	0.08	1.03	1.68	2.24	312.1	83.74	0.11	7.44	84.39	45.63	87.08	48.18	168.78	287.13	49.74	336.59	5.42
14B	0.96	2.57	13.2	0.4	0.1	0.82	5.85	1.31	239.3	140.68	0.11	6.06	191.59	45.41	77.14	22.97	860.76	297.62	47.71	735.66	6.18
15B	0.3	1.62	11.1	0.29	0.1	1.39	3.49	1.45	217.8	30.81	0.13	5.82	32.12	20.38	84.29	102.57	246.54	440.48	76.31	273.86	8.18
16B	1.19	2.93	14.68	0.17	0.08	1.05	3.9	1.27	206.7	145.15	0.14	5.92	165	55.03	70.83	35.71	776.47	315.88	25.86	586.56	4.4
17B	0.54	1.68	10.08	0.33	0.13	0.95	5.67	1.73	305.6	220.13	0.14	8.07	208.17	56.01	95.6	27.49	834.72	314.04	52.57	815.18	10.19
18B	0.6	1.71	11.11	0.19	0.1	0.85	3.77	0.96	162.2	402.53	0.11	7.4	240.45	95.97	117.63	22.61	574.88	192.87	28.98	662.61	5.58
23B	0.3	3.61	12.52	0.22	0.09	0.73	0.64	5.67	805.6	218.24	0.37	20.8	157.79	67.73	144.16	39.92	185.3	651.59	141.84	513.91	12.47
25B	0.25	4.73	12.73	0.58	0.09	1.09	1.5	2.69	462.1	98.52	0.15	10.7	73.28	47.88	90.25	26.26	583.08	648.81	79.6	800.27	9.68
26B	0.67	2.95	13.76	0.26	0.09	0.54	2.01	2.46	382.1	287.41	0.17	9.54	154.45	61.36	97.89	33.2	476.37	418.63	68.69	842.5	5.54

Apêndice III – Concentrações dos elementos químicos nas amostras de fração total de solo

Amostra	K (%)	Ca (%)	Ti (%)	V (ppm)	Cr (ppm)	Mn (%)	Fe (%)	Ni (ppm)	Cu (ppm)	Zn (ppm)	Rb (ppm)	Sr (ppm)	Zr (ppm)	Mo (ppm)	Ba (ppm)	Pb (ppm)
2Bt	0.17	9.33	1.56	207.26	107.26	0.07	6.17	88.31	36.10	73.85	3.23	218.40	159.24	< LOD	348.52	< LOD
3Bt	0.86	3.53	1.28	231.65	76.83	0.13	8.97	65.73	45.80	88.86	27.16	467.61	219.47	4.33	760.79	7.00
4Bt	0.51	6.16	1.49	208.43	51.24	0.10	7.84	51.31	13.42	69.21	45.12	215.38	356.63	< LOD	292.74	6.75
7Bt	0.73	5.17	1.49	308.79	120.01	0.15	8.84	199.49	58.84	77.27	8.77	770.84	252.14	4.06	867.44	5.37
9Bt	1.35	1.63	2.08	255.43	319.84	0.15	8.50	249.28	37.60	105.30	40.32	1356.10	285.49	< LOD	785.15	4.65
10Bt	1.10	4.44	1.57	289.66	319.98	0.16	8.59	280.74	52.28	96.88	32.68	694.28	286.21	< LOD	1095.14	7.06
11Bt	1.62	1.73	2.35	313.56	75.64	0.11	8.04	94.27	34.06	86.92	57.65	169.29	285.82	< LOD	415.53	7.60
16Bt	0.96	3.76	1.49	265.60	444.23	0.12	8.83	256.97	65.10	93.17	38.81	588.05	219.09	< LOD	683.18	6.54
17Bt	1.09	3.95	1.94	334.76	54.17	0.21	10.53	104.22	48.39	104.02	25.06	698.16	334.74	3.96	863.96	7.92
23Bt	0.68	0.94	4.81	721.48	226.51	0.38	19.93	181.97	58.90	123.49	40.46	220.21	554.82	5.91	679.91	11.42
25Bt	0.88	1.38	3.12	514.01	94.28	0.27	16.10	94.39	61.44	124.51	23.95	436.49	600.23	8.98	875.81	10.54
26Bt	0.67	3.40	2.55	369.90	278.28	0.31	9.75	182.62	63.64	133.53	23.68	925.00	473.75	< LOD	1221.81	6.86

Apêndice IV – Limites de intervalos definidos pelo “teste dos valores anômalos - 4σ ”

Elemento	Topo	
	média - 4σ	média + 4σ
Mg (%)	-0.71	1.99
Al (%)	-0.79	6.79
Si (%)	6.60	19.36
P (%)	0.04	0.50
Cl (%)	0.00	0.17
K (%)	-0.20	1.85
Ca (%)	-2.53	8.05
Sc (ppm)	-65.31	270.09
Ti (%)	-1.71	5.72
V (ppm)	-205.70	869.42
Cr (ppm)	-478.10	950.69
Mn (%)	-0.05	0.39
Fe (%)	-3.29	22.36
Ni (ppm)	-224.12	551.80
Cu (ppm)	-10.00	120.35
Zn (ppm)	41.88	162.75
Rb (ppm)	-22.85	85.92
Sr (ppm)	-263.78	1118.84
Zr (ppm)	-147.46	846.45
Nb (ppm)	-37.13	159.49
Sn (ppm)	-2.92	29.01
Sb (ppm)	-11.88	40.81
Ba (ppm)	-210.85	1538.16
Pb (ppm)	-8.75	28.60

Apêndice V – Conjuntos finais de concentrações da técnica iterativa [média $\pm 2\sigma$]

Amostra	Al (%)	V (ppm)	Cr (ppm)	Mn (%)	Ni (ppm)	Cu (ppm)	Zn (ppm)	Ba (ppm)	Pb (ppm)
1T	2.38	232.73	458.42	0.15	291.69		99.84	515.16	4.18
2T	2.36	229.79	77.18	0.12	24.75			469.38	5.94
3T	2.86	200.17	84.37		82.39	51.12		553.78	
4T	3.30	216.02	48.54	0.20	49.62	42.55		582.67	6.34
5T	3.06	354.49		0.18	227.38	67.76		680.26	
6T	2.84	279.99	344.53	0.15	271.39	45.92	96.47	443.93	4.80
8T	3.50	366.46	53.72	0.15	113.00	47.99	99.09	833.42	8.64
9T	2.87	240.00	237.90	0.15	185.33	43.66	90.10	783.69	8.58
10T	2.74	197.45	224.60	0.12	252.81	53.14	104.12		5.49
12T	2.20	314.25	24.14	0.12	80.77	45.09	90.11	732.85	10.17
13T	3.19	302.21	397.96	0.16	282.04		93.09	537.76	7.04
14T	2.04	302.00	79.27	0.17	98.51	49.56	101.66	790.62	7.50
15T		215.77	47.09	0.18	40.52			493.26	
17T	2.89	204.41	80.99	0.13	53.47	41.35	107.77	476.41	7.71
18T		347.53		0.18	226.66	57.02	101.53	663.44	9.84
19T	2.36	296.98	213.95	0.14	250.73			641.43	6.06
20T	3.69				329.71		102.89	663.73	11.02
21T	3.16	402.57	344.83		218.38	55.86	103.38	725.96	9.41
22T	3.33	277.92	350.74	0.14	223.20	54.82	98.56	651.10	
23T			207.05		187.32	60.08		595.43	
24T			125.68		108.38	48.72	93.67	756.71	11.70
25T			51.76			64.87	106.36	477.26	8.14
26T	2.00	403.46	358.85		159.22	61.99	104.44	679.15	8.83
Média	2.82	283.38	190.58	0.15	170.79	52.44	99.57	624.88	7.86
σ	0.50	68.13	141.35	0.02	93.24	7.97	5.53	117.68	2.13
Média-2 σ	1.81	147.12	-92.13	0.10	-15.69	36.51	88.51	389.52	3.60
Média+2 σ	3.83	419.64	473.29	0.20	357.26	68.38	110.62	860.24	12.11

Apêndice VI - Conjuntos finais de concentrações da técnica iterativa
[mediana \pm 2DAM]

Amostra	Al (%)	V (ppm)	Cr (ppm)	Mn (%)	Ni (ppm)	Cu (ppm)	Zn (ppm)	Ba (ppm)	Pb (ppm)
1T	2.38	232.73		0.15	291.69		99.84	515.16	
2T	2.36	229.79	77.18	0.12	24.75			469.38	5.94
3T	2.86	200.17	84.37		82.39	51.12		553.78	
4T	3.3	216.02	48.54		49.62	42.55		582.67	6.34
5T	3.06	354.49		0.18	227.38			680.26	
6T	2.84	279.99		0.15	271.39	45.92			
8T	3.5	366.46	53.72	0.15	113	47.99	99.09	833.42	8.64
9T	2.87	240		0.15	185.33	43.66		783.69	8.58
10T	2.74	197.45		0.12	252.81	53.14	104.12		
12T	2.2	314.25		0.12	80.77	45.09		732.85	10.17
13T	3.19	302.21		0.16	282.04			537.76	7.04
14T	2.04	302	79.27	0.17	98.51	49.56	101.66	790.62	7.5
15T		215.77	47.09	0.18	40.52			493.26	
17T	2.89	204.41	80.99	0.13	53.47	41.35		476.41	7.71
18T		347.53		0.18	226.66	57.02	101.53	663.44	9.84
19T	2.36	296.98		0.14	250.73			641.43	6.06
20T	3.69				329.71		102.89	663.73	
21T	3.16	402.57			218.38	55.86	103.38	725.96	9.41
22T	3.33	277.92		0.14	223.2	54.82	98.56	651.1	
23T					187.32			595.43	
24T				0.18	108.38	48.72		756.71	
25T			51.76	0.13				477.26	8.14
26T	2.00	403.46		0.19	159.22		104.44	679.15	8.83
Mediana	2.87	279.99	65.45	0.15	186.33	48.72	101.66	651.10	8.14
DAM	0.45	63.97	14.68	0.02	81.505	4.42	1.82	97.32	1.1
Mediana - DAM	1.965	152.05	36.09	0.11	23.315	39.88	98.02	456.46	5.94
Mediana + DAM	3.765	407.93	94.81	0.19	349.33 5	57.56	105.3	845.74	10.34